Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

Theoretische Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Dentallegierungen

INAUGURAL—DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde

der
MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
FRANK EINSELE
aus Stuttgart

1987

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0057

Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik II
Ärztlicher Direktor: Professor Dr. H. Weber
des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Universität Tübingen

Theoretische Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Dentallegierungen

INAUGURAL—DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde

der
MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
(Klinische Medizin)
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen

vorgelegt von
FRANK EINSELE
aus Stuttgart

1987

Dekan:	Professor Dr. J. Dichgans
1. Berichterstatter:	Professor Dr. H. Weber
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Dr. P. Riethe

---

gedruckt 1987 bei H.-J. Köhler , Reprografischer Betrieb , Tübingen

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Ziele der Arbeit	4
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN ELEKTROCHEMISCHER VORGÄNGE UND DIE BEGRIFFSBESTIMMUNG DER KORROSION UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER BEDEUTUNG FÜR DIE ZAHNHEILKUNDE	6
2.1.	Trockene Korrosion = chemische Korrosion	6
2.2.	Elektrochemische Korrosion	7
2.2.1.	Triebkraft für eine Korrosionsreaktion (Thermodynamische Betrachtung)	8
2.2.1.1.	Bestimmung des Ruhepotentials	8
2.2.1.2.	Das Korrosionspotential	11
2.2.1.3.	Das Lokalelement	11
2.2.1.4.	Einfluß der Anionen auf das Korrosionsverhalten von Metallen	15
2.2.2.	Grenzen der thermodynamischen Betrachtungen	16
2.2.3.	Die Korrosionsgeschwindigkeit	17
2.2.3.1.	Parameter, die die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflußen	18
2.3.	Einteilung der nassen = elektrochemischen Korrosionsarten	24
2.3.1.	plane Abtragung	24
2.3.2.	Kontaktkorrosion	24
2.3.3.	Spaltkorrosion	25
2.3.4.	Lochkorrosion oder Lochfraß	27
2.3.5.	Interkristalline Korrion	30

		Seite
2.3.6.	Selektive Korrosion	32
2.3.7.	Spannungskorrosion (Andreas, 1960)	33
3.	MATERIAL UND METHODE	37
3.1.	Test (1)	39
3.2.	Ergebnis des Tests (1) (Visuelle Untersuchung)	40
3.3.	Test (2)	47
3.3.1.	Gravimetrische Methode	47
3.3.2.	pH-Messungen	47
3.3.3.	visuelle Untersuchung	48
3.3.4.	Reflexions-/Farbmeßtest	48
3.4.	Ergebnis des Tests (2)	49
3.4.1.	Ergebnisse des gravimetrischen Versuchs	49
3.4.2.	Ergebnisse der pH-Messungen	54
3.4.3.	Ergebnisse der visuellen Untersuchungen	54
3.4.4.	Ergebnisse aus dem Reflexions-/Farbmeßtest	59
4.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE AUS DEN TESTS (1) und (2)	77
5.	DISKUSSION	78
5.1.	Zu den visuellen Untersuchungen (1) und (2)	78
5.2.	Zu dem gravimetrischen Test	86
5.3.	Zu den pH-Messungen	89
5.4.	Zu dem Reflexions-/Farbänderungsmeßtest	91
5.4.1.	Reflexionstest	94
5.4.2.	Farbänderung	94
6.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	97
7.	ZUSAMMENFASSUNG	99
8.	PHOTOTAFELN	Anhang

1. Einleitung

Schon seit dem Altertum werden Metalle als (Zahnersatz-) Werkstoffe im Mund verwendet. Bis ins 19. Jahrhundert waren Gold und seine Legierungen mit Silber und Kupfer die fast ausschließlich in der Zahnheilkunde benützten Dentallegierungen. Aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus wurden dann zuerst paladium-haltige, und dann eine Vielzahl von weiteren metallischen Werkstoffen, wie neue edelmetallhaltige, edelmetallreduzierte, stark paladiumhaltige, und die Nicht-Edelmetall-Legierungen (NEM) entwickelt.

Daraus entstand ein großes Legierungsangebot, das seine Begründung in den vielen Einflußgrößen auf diese Werkstoffe findet, wie: Preis, Korrosionsbeständigkeit, Härte, E-Modul, Verarbeitbarkeit, Aufbrennfähigkeit keramischer Massen, Vergießbarkeit, Farbe, Indikation (z. B. Inlay, Onlay, Krone, Brücke), Vielseitigkeit im Einsatz in der Zahnheilkunde usw.

Einen Überblick über die dentalen metallischen Werkstoffe gibt die Tabelle 1.

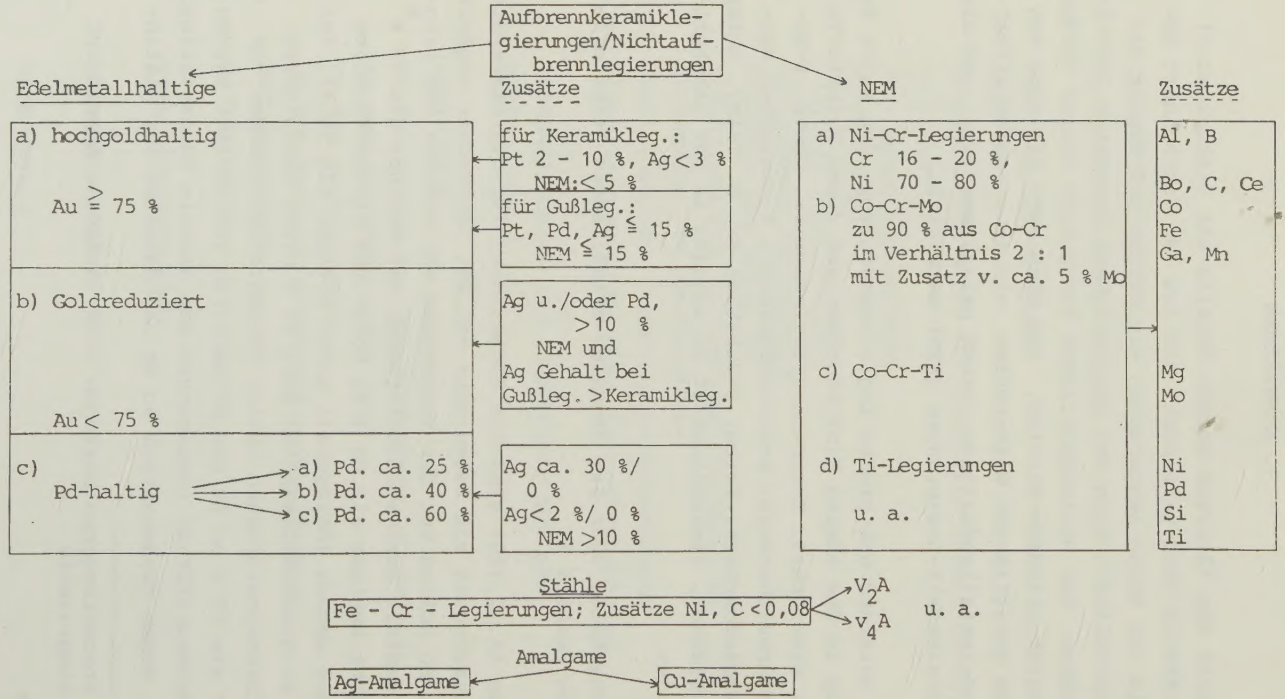
Seit dem 14.10.1981 sind die Richtlinien für die kassenärztliche Versorgung mit Zahnersatz und mit Zahnkronen ergänzt worden. So sollen bei der Versorgung mit Brücken und Zahnkronen dentale Edelmetallegierungen mit weniger als 75 %* aber nicht weniger als 60 % an Gold- und Platin-Metallen verwendet werden (Goldgehalt nicht kleiner als 50 %), der Gehalt an Nichtedelmetallen soll 20 % nicht übersteigen. Für Aufbrennlegierungen sollen Edelmetallegierungen von weniger als 75 % an Au und Pd-metallen verarbeitet werden. Auch edelmetallfreie Legierungen und dentale Edelmetallegierungen, deren Massenanteil an Au und Metallen der Platin-

---

* alle Prozentangaben beziehen sich in dieser Arbeit auf Gewichtsprozente

Tabelle 1

Übersicht über metall. Werkstoffe



gruppe unter den oben genannten Grenzen liegen, können verwendet werden, wenn der Zahnarzt es bei "entsprechender Indikation für angezeigt hält". Durch diese Bestimmung wurde die Legierungspalette noch stärker erweitert; aber bei dieser Vielfalt an neuen Legierungen tauchen beim Zahnarzt und Zahntechniker Fragen nach der Korrosionsbeständigkeit der einzelnen, sich neu auf dem Markt befindenen Produkte, auf. Selbst bei hochgoldhaltigen Legierungen konnten Verfärbungen im Mund beobachtet werden (Weikart, 1960; Wagner, 1977). Auch die in vitro und in vivo Versuche von Tucillo und Nielsen, 1971, mit Legierungen mit einem Au-Gehalt zwischen 49,3 - 70 Gewichtsprozent in sulfidreichen Elektrolyten zeigten eine Angreifbarkeit dieser Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Legierungszusammensetzung. Weitere Untersuchungen (Swartz und Philips, 1958, Burse et al., 1972) konnten aufzeigen, daß man die Korrosionsbedingungen für goldhaltige Legierungen bis zu einem gewissen Grad in vitro durch die entsprechende Wahl eines Elektrolyten simulieren kann. Dagegen liegen nur sehr wenige Untersuchungen über das Korrosionsverhalten der Nichtedelmetallegierungen (NEM) vor. So weisen einige Autoren auf die verringerte Resistenz gerade dieses Legierungstyps hin (Sperner, 1981; Knosp, 1981). Außerdem machen sie auf die Gefahr einer Gesundheitsgefährdung durch das Herauslösen von Ni, Be-Ionen (Entstehung von Ni-Allergien), bei einem möglichen korrosiven Angriff (Sperner, 1981), aufmerksam. Andere Autoren (Weber, 1981, 1982; Meyer, 1977; Moffa et al., 1973) dagegen sehen in den Nichtedelmetallegierungen eine Alternative zu den goldhaltigen Legierungen, betonen aber die Notwendigkeit von schnellen und sinnvollen Tests, um bei der großen Vielfalt der NEM-Legierungen, deren Eigenschaften wesentlich von ihrer Zusammensetzung: Ni-Cr, Co-Cr-Legierungen sowie Mo-Anteil, Nb-Anteil usw. (Meyer, 1977; Hoar und Mears, 1966) abhängen, die klinisch völlig unbedenklichen Legierungen von denen die deutlichen Mängel hinsichtlich ihrer Korrosionsresistenz (auch nach dem Keramikbrand

(Weber, 1980/, Biokompatibilität usw. aufweisen, zu unterscheiden.

1.1. Ziele der Arbeit

Aus diesen Ausführungen wird deutlich, daß die Beurteilung einer Legierung auch bezüglich ihres Korrosionsverhaltens von den unterschiedlichsten Faktoren und Gesichtspunkten, unter denen man diese untersucht, abhängt. Deshalb soll hier zunächst eine

1. Begriffsbestimmung über "Korrosion" und "Korrionsformen" vorgenommen werden unter besonderer Berücksichtigung der für die Zahnheilkunde bedeutenden Aspekte,

und

2. eine Erarbeitung und eine zusammengefaßte Wiedergabe der theoretischen Grundlagen elektrochemischer Vorgänge erfolgen, und damit die Problematik von standardisierten Korrosionsmessungen (siehe Einleitung) verdeutlicht werden. Anhand dieser Überlegungen soll die Brauchbarkeit des Punktes 7.5. des Standards for tarnish and corrosion of metalls and alloys used in dentistry für Au-haltige, Au-reduzierte, stark Pd-haltige und NEM-Legierungen, und eine mögliche Übereinstimmung der Ergebnisse mit elektrochemischen Methoden, wie Strom/Spannung, Strom/Zeit, Potential/Zeit-Messungen (Hoar und Mears, 1966; Meyer, 1977; Weber, 1980) festgestellt werden.

   Außerdem werden zur Erfassung des Korrosionsverhaltens dieser Legierungen und deren Differenzierung bezüglich dieses Gesichtspunktes folgende Untersuchungen und Untersuchungsmethoden unterstützend herangezogen:

3. Die Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung auf das Korrosionsverhalten.

4. Eine mögliche Einflußnahme eines normalen Keramikbrandes auf das Korrosionsverhalten.

5. Der mögliche Einsatz eines Farb/Reflexionsmeßgerätes zur objektiven Bestimmung eines Korrionsangriffes. (Eine objektive graduelle Differenzierung der Farbe und des Reflexionsgrades ist mit diesem Gerät möglich, und damit stellt dieses Verfahren eine vom subjektiven Farbempfinden unabhängige Meßmethode dar.

2. Theoretische Grundlagen elektrochemischer Vorgänge und die Begriffsbestimmung der Korrosion unter besonderer Berücksichtigung der Bedeutung für die Zahnheilkunde

Nach DIN 50900 ist die Korrosion die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann. Diese Reaktionen sind elektrochemischer (meistens) oder chemischer bzw. metallphysikalischer Art. Man kann eine trockene Korrosion von einer elektrochemischen unterscheiden:

2.1. Trockene Korrosion = chemische Korrosion

Diese Form heißt deshalb auch trockene Korrosion, weil sie nicht an das Vorhandensein eines Elektrolyten gebunden ist.

Verschiedene agressive Substanzen, die eine trockene Korrosion verursachen können:

1.) O_2:

Beim Glühen der unedlen Metalle, die als Zusätze in den meisten Edelmetallwerkstoffen enthalten sind, werden diese oxydiert (zu lange erhitzt, damit ist kein Abbeizen der Schicht mehr möglich, da sich Oxyde längs der Korngrenzen von der Oberfläche ausgehend im Innern der Legierung bilden).

Es gilt: $Me + O_2 \longrightarrow MeO_2$

(gilt auch für edlere Metalle wie Ag, Cu, die die beständigen Oxyde Ag_2O, CuO (Andreas, 1960) bilden können)

Man unterscheidet zwischen

a) Anlaufen = es bilden sich dünne Oxydhäute, die weiterhin auf dem Metall haften (Edelmetalle und Legierungen).

b) Zunderung = Bildung von dicken Oxydschichten, die sich leicht ablösen (Edelstähle und Stanzmetalle).

2.) Schädigung durch Schwefel: Sie tritt bei den weißen, auf der Basis von AgPd-Edelmetallegierungen oder auch bei Edelmetallegierungen, die Pd und Ag enthalten, auf, meistens dabei durch falsche Behandlung während des Vorwärmens, Angießens oder Lötens (gipsgebundene Einbettmasse).

3.) Hg:
Goldlegierungen werden durch Hg leicht benetzt. Die Geschwindigkeit der Benetzung steigt mit dem Gehalt an Unedelmetallen in der Legierung an. Neben der Ausbreitung auf der Oberfläche laufen gleichzeitig Diffusionsvorgänge längs der Korngrenzen ab, die die Legierung spröde und brüchig machen.

2.2. Elektrochemische Korrosion

Die elektrochemische Korrosion oder auch nasse Korrosion ist eine Reaktion in wässriger Lösung, und ist damit an das Vorhandensein eines Elektrolyten (im Mund: Speichel mit einem pH-Wert zwischen 5,25 und 7,8) gebunden. Die Metalle haben ein unterschiedliches Bestreben in einem Elektrolyten in Lösung zu gehen. So lösen sich z. B. Zn, Na leicht als Ionen, unter Bildung von H_2, in einem wässrigen Medium auf, andere Metalle wie Cu, Ag, Au dagegen praktisch überhaupt nicht. Die Metalle haben also in bestimmten Lösungen einen für sie ganz spezifischen Lösungsdruck.

2.2.1. Triebkraft für eine Korrosionsreaktion (Thermodynamische Betrachtung)

Bei der Auflösung eines Metalles entsteht an der Phasengrenze eine elektrisch geladene Doppelschicht, da nur positiv geladene Metallionen in Lösung gehen können, und diese durch die auf der Oberfläche sich befindenden e^-, die aus der Reaktion $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ entstanden sind, angezogen werden (s. Abb. 1). Es kommt somit zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts (GG). Das bedeutet also: die Reaktion $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit von $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$. Das wiederum heißt, daß die Lösung und Wiederabscheidung des Metalls im Gleichgewicht (GG) stehen. Die Lage dieses GG ist für bestimmte Metalle in bestimmten Elektrolyten spezifisch, und sie wird von thermodynamischen Faktoren bestimmt, wie die bei der Reaktion $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ freiwerdenden maximalen Energie (Reaktionsenthalpie), dem erreichten Unordnungsgrad in der Lösung (Eutropie), und der Temperatur. Von der Lage dieses GG-Zustandes hängt nun das Spannungsgefälle innerhalb der Doppelschicht ab. Dieses nennt man das Ruhepotential der Elektrode und es nimmt für die jeweilige Konzentration von Elektrode und Elektrolyt ganz bestimmte Werte an.

2.2.1.1. Bestimmung des Ruhepotentials

Nimmt man vereinfachend an, daß das Metall in einen Elektrolyt taucht, der die Ionen desselben Metalls (Me) enthält, so stellt sich folgendes dynamisches GG an der Grenze Metall/Lösung ein:

$$Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$$

Die Wechselwirkung zwischen Metallphase und den Ionen der Lösung führt zu einer elektrischen Potentialdifferenz. Bei GG ist dieses Potential (E) durch die Nernst'sche Gleichung definiert:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[Me^{n+}\right]$$

bei 25°C

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg \left[Me^{n+}\right]$$

(E° = Standardpotential in 1 molarer Elektrolytlösung unter Standardisierten Bedingungen)

Die Tabellierung der Standardpotentiale heißt elektrochemische Spannungsreihe (Tabelle 2). Als Nullpunkt dieser Reihe wurde willkürlich das GG-Potential der H_2-Elektrode definiert (Pt-Elektrode taucht in eine wässrige saure Lösung mit pH = 0, welche mit H_2-Gas und einem Partialdruck von 1 bar umspült wird). Werden 2 Elektroden kurzgeschlossen, so wird die Potentialdifferenz abgebaut. An einer Elektrode laufen Reduktionsvorgänge ab, sie heißt dann Kathode, diejenige, an der Oxydationsreaktionen ablaufen, heißt Anode. Ein solches System wird als galvanisches Element bezeichnet, wenn beide Elektrolytlösungen aneinander grenzen.

Es gilt für die Potentialdifferenz in einem solchen Redoxsystem:

$$aB + bB + ne^- \rightleftharpoons pP + qQ$$

nach der Nernst'schen Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a \; [B]^b}{[P]^p \; [Q]^q} \quad (1)$$

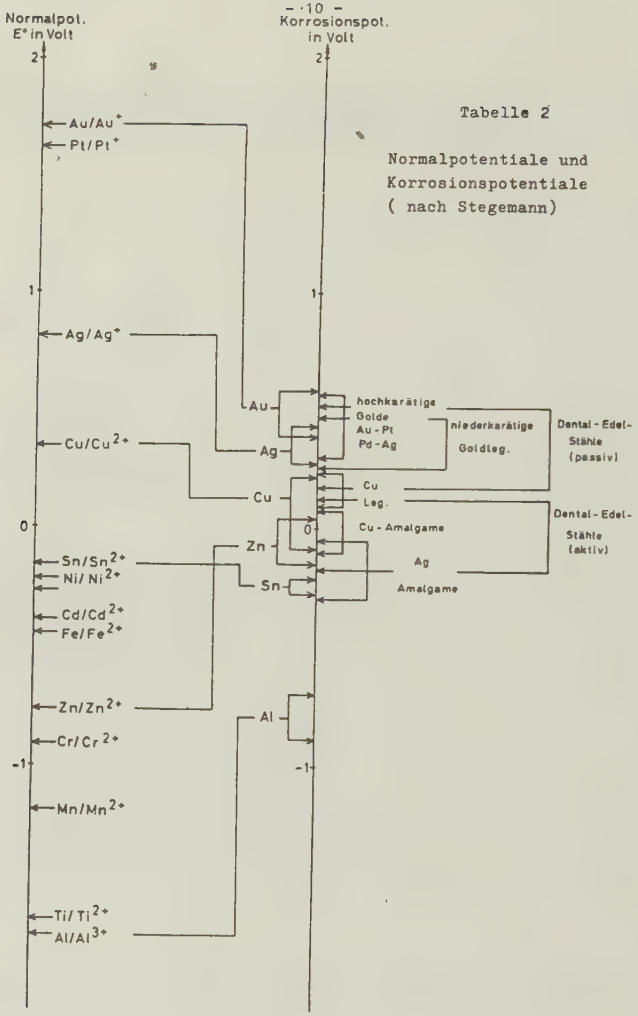


Tabelle 2

Normalpotentiale und Korrosionspotentiale (nach Stegemann)

2.2.1.2. Das Korrosionspotential

Tauchen dagegen zwei Metalle in den gleichen Elektrolyt (im Mund z. B. Speichel), und werden diese leitend verbunden, dann fließt so lange ein Strom bis beide Elektroden die gleiche e^- - Besetzung aufweisen. Es lassen sich nun auch die Potentiale (wie die Normalpotentiale) bestimmen, die Metalle oder Legierungen in Lösungen annehmen, die frei von den Ionen ihrer Salze sind (z. B. Speichel, speichelähnliche Elektrolyte usw.). Diese Potentiale werden als Korrosionspotentiale bezeichnet und entsprechen mehr den natürlichen Bedingungen. Diese praktischen Spannungsreihen haben natürlich nur unter den jeweiligen speziellen Bedingungen (Elektrolyt, T, pO_2, pH, usw.) einen Aussagewert. Einige Korrosionspotentiale von Metallen und Dentallegierungen im Speichel wurden in der Tabelle 2 den Normalpotentialen einiger Metalle gegenübergestellt. Man erkennt daraus, daß sich Korrosionspotentiale und Normalpotentiale oft erheblich unterscheiden, und damit allein das Korrosionspotential eine Aussage über eine mögliche Korrosion in dem entsprechenden Elektrolyten zuläßt (Stegemann, 1956).

2.2.1.3. Das Lokalelement

Für die Korrosion der Dentallegierungen spielt die Lokalelementbildung eine entscheidende Rolle. Von einem Lokalelement spricht man dann, wenn die wirksamen Elektrodenflächen sehr klein sind ($< 0{,}01$ mm; Andreas, 1960). Sie können an ein und derselben Legierung entstehen. Lokalelemente können sich ausbilden:

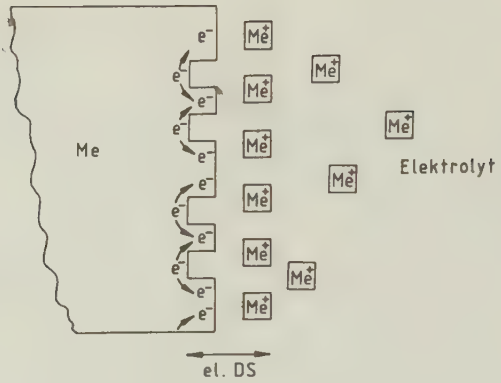


Abb. 1 Ausbildung einer elektrisch geladenen Doppelschicht (el. DS) an der Phasengrenze Metall (Me)/Elektrolyt

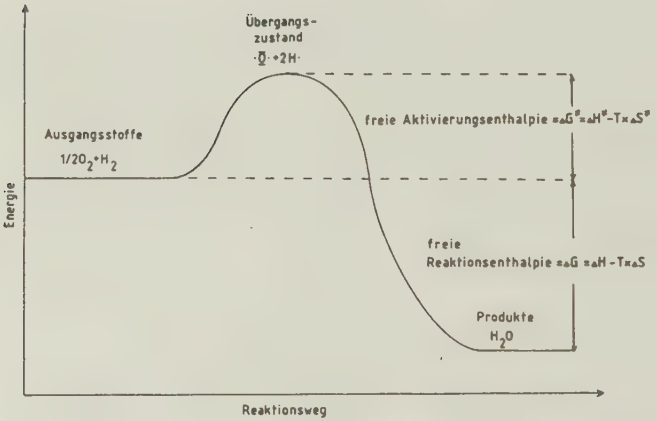


Abb. 3 Energiediagramm der H_2O - Bildungsreaktion

1.) Zwischen Gefügebestandteilen heterogener Legierungen (z. B. Amalgam)
2.) Zwischen Zonen unterschiedlicher Konzentration (z. B. bei einer inhomogen erstarrten Au-Legierung)
3.) durch Fremdmetalleinschlüsse (z. B. Stanzmetallreste)
4.) durch Einschlüsse von Oxiden, Sulfiden (bei Ag-Pd-legierungen
5.) bei homogenen Legierungen mit verschieden stark verformten Bereichen (Differenzen der Gitterenergien führen zur Potentialbildung)
6.) bei örtlichen Unterschieden in der Konzentration des Elektrolyten
7.) durch Bedeckung der Oberfläche mit verschiedenen Korrosionsprodukten (meist Deckschichten aus Oxyden und Hydroxyden, die meist kathodisch wirken)
8.) bei Temperaturdifferenzen
9.) bei unterschiedlichem Aktivitätszustand (s. Passivität)
10.) bei unterschiedlicher Belüftung, die O_2-reichere und O_2-ärmere Gebiete entstehen läßt. Es können in sauren, O_2-haltigen Elektrolytlösungen an einem Metall theoretisch folgende anodische und kathodische Prozesse ablaufen (s. auch Abb. 2):

anodische Reaktion: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$

Kathodische Reaktionen: $2\,H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (2)

(Möglichkeiten) $O_2 + 4\,H^+ + 4e^- \longrightarrow H_2O$ (3)

$O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (4)

für (2) gilt nach (1) $E = O + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]}{PH_2}$.

für P^{H_2} = 1 bar gilt

$E = - 0{,}059\ pH$

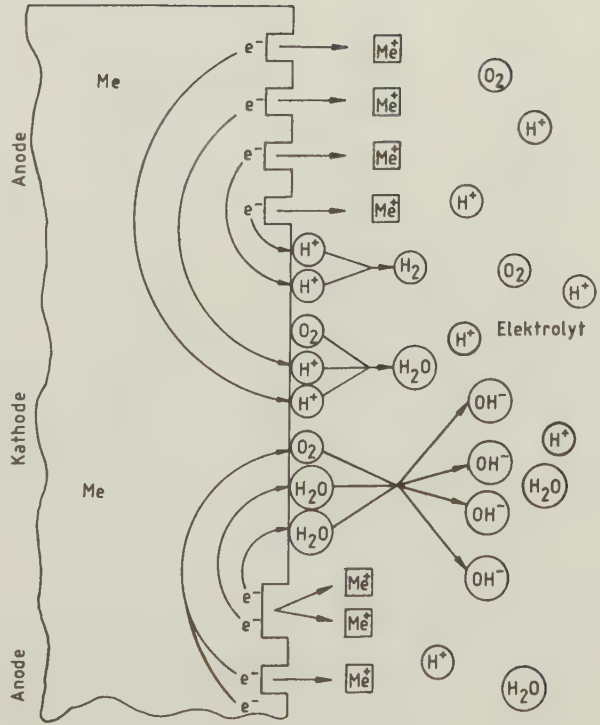


Abb. 2 mögliche kathodische Reaktionen auf der Metalloberfläche in einem sauren, sauerstoffhaltigen Elektrolyten

für (3) gilt nach (1) $E = 1{,}228 + \frac{0{,}059}{4} \log Po_2 \cdot [H^+]^4$

für $pO_2 = 1$ bar gilt

$E = 1{,}228 - 0{,}059\ pH$

für (4) gilt nach (1) $E = 0{,}401 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2}{[OH^-]^4}$

$E = 0{,}401 + \frac{0{,}059}{4} \log Po_2 - 0{,}059\ (pH-14)$

So wird (3) und (4) mehr in neutralen bis alkalischen Lösungen ablaufen, (2) dagegen v. a. in sauren Lösungen. Da aber mehrere kathodische Reaktionen auf der Metalloberfläche stattfinden können (Fontana und Greene, 1967) (Abb. 2), und der Oxydationsumsatz gleich dem Reduktionsumsatz sein muß, wird die Auflösung eines Metalls steigen, und folglich sind damit saure Lösungen, die gelösten Sauerstoff enthalten, agressiver als "luftfreie" Lösungen.

An vielen Elektrodenreaktionen sind H^+/OH^- Ionen beteiligt, und damit wird das Potential pH abhängig.

2.2.1.4. Einfluß der Anionen auf das Korrosionsverhalten von Metallen

Wenn feste Reaktionsprodukte anstatt gelöster Ionen entstehen, z. B. Oxyde, Hydroxyde, Sulfide, so gilt z. B. folgendes: Taucht man eine Ag-Elektrode in eine sulfidhaltige Lösung kann man die Nernst'sche Gleichung so schreiben:

$$E = E° + 0{,}059 \log [Ag^+], \text{ da } [Ag^+]^2 = \frac{K_{LAg_2S}}{[S^{2-}]}$$

$$E = E° + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1{,}6 \cdot 10^{-4}}{[S^{2-}]} \quad (K_{LAg_2S} = 1{,}6 \cdot 10^{-4})$$

Für eine 0,1 % S^{2-} Lösung ergibt sich E = - 0,55 V. In neutraler, wässriger Lösung ist das GG-Potential der H_2-Elektrode = 0,42 V. Das heißt also, daß Ag selbst in Gegenwart geringster Sulfidkonzentration unter H_2 Entwicklung in Lösung geht. Eine Absenkung des GG-Potentials beobachtet man auch, wenn die Lösung Verbindungen enthält, die mit Metallkationen lösliche stabile Komplexe bilden (Bsp.: Cyano-, Ammoniakkomplexe). Bei manchen Reaktionen entstehen aber auch festhaftende, dichte Filme auf den Oberflächen der Elektroden, die eine weitere Reaktion dann unterbinden.

2.2.2. Grenzen der thermodynamischen Betrachtungen

Thermodynamische Betrachtungen führen stets zu Aussagen, ob und in welcher Richtung die Reaktion ablaufen kann. Sie sagen jedoch nichts aus über die Geschwindigkeit der GG-Einstellung und damit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bsp.: Die Reaktion: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \quad \Delta G° = - 237$ kJ/mol

Dieses Gasgemisch kann bei Raumtemperatur ungestört existieren. Erst nach Zündung = Zuführung von Aktivierungsenergie ($G^{\neq}$) (s. auch Abb. 3) erfolgt eine spontane Reaktion. So gibt es auch viele Metalle wie Al, Zn, die recht unbeständig hinsichtlich ihres GG-Potentials sein müßten und dennoch oft langsamer korrodieren als Metalle mit relativ positiveren Potentialen. Somit ist also die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend für das Ausmaß der Korrosionserscheinung.

2.2.3. Die Korrosionsgeschwindigkeit

Für die Korrosionsgeschwindigkeit sind v. a. die Geschwindigkeiten der Elektrodenreaktionen interessant. Findet ein chemischer Umsatz an einer Elektrode statt, dann fließt ein elektrischer Strom und es gilt nach Faraday:

$$\frac{m}{t} = \frac{\text{Massenumsatz}}{\text{Zeit}}$$

$$= e \cdot I$$

e = elektrochemisches Äquivalent (metallspezifisch)

Die Korrosionsgeschwindigkeit eines Metalls kann demnach über den äquivaltenten Strom I (besser: Stromdichte $i = \frac{I}{\text{Elektrodenoberfläche}}$) ausgedrückt werden.

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion und der Stromdichte an einer Elektrode.

Überspannung und Polarisation

Ist eine Einfachelektrode nicht im GG, d. h. deren Potential weicht vom Ruhepotential ab, so nennt man diese Abweichung Überspannung.

Bei Mehrfachelektroden [z. B. mehrere Mischelektroden, wobei Mischelektrode = an einer Elektrode laufen verschiedene Reaktionen gleichzeitig und entgegengesetzt ab (z. B. anodische und kathodische Reaktionen)] nennt man die Abweichung des Elektrodenpotentials vom GG Potential Polarisation, und die entsprechende graphische Darstellung (Stromdichte, Potential) heißt Polarisationskurve.

2.2.3.1. Parameter, die die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflußen

a) Polarisation

Der Verlauf einer Stromdichte/Potential-Kurve wird durch den Teilschritt der Gesamtreaktion bestimmt, der geschwindigkeitsbestimmend ist.

1.) Durchtrittsüberspannung

Taucht man z. B. Zn in eine saure wässrige Lösung, so wird H_2 entwickelt (s. Abb. 4), nach Fontana Greene)

So muß
1.) H^+ an der Metalloberfläche absorbiert werden
2.) der Elektronentransport muß erfolgen
3.) H-Atome bilden Moleküle: $H\cdot + \cdot H \rightarrow H_2$
4.) Die Moleküle bilden eine Blase

Dieses stark vereinfachte Modell zeigt, daß der langsamste dieser Schritte der geschwindigkeitsbestimmende ist. Wenn eine dieser Reaktionen dies ist, also z. B. die Durchtrittsreaktion an der Metalloberfläche, dann spricht man von Durchtrittsüberspannung.

2.) Diffusionsüberspannung

Ist nun die Durchtrittsreaktion schnell, können die Transportvorgänge zu und von der Elektrodenoberfläche geschwindigkeitsbestimmend sein. Die elektrochemischen Reaktionen werden durch die Diffusion im Elektrolyten bestimmt (Im obigen Bsp. Abb. 4 gilt also, daß bei niedrigen $[H^+]$ die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der H^+ zur Metalloberfläche bestimmt wird). Ist dies der Fall, spricht man von Diffusionsüberspannung.

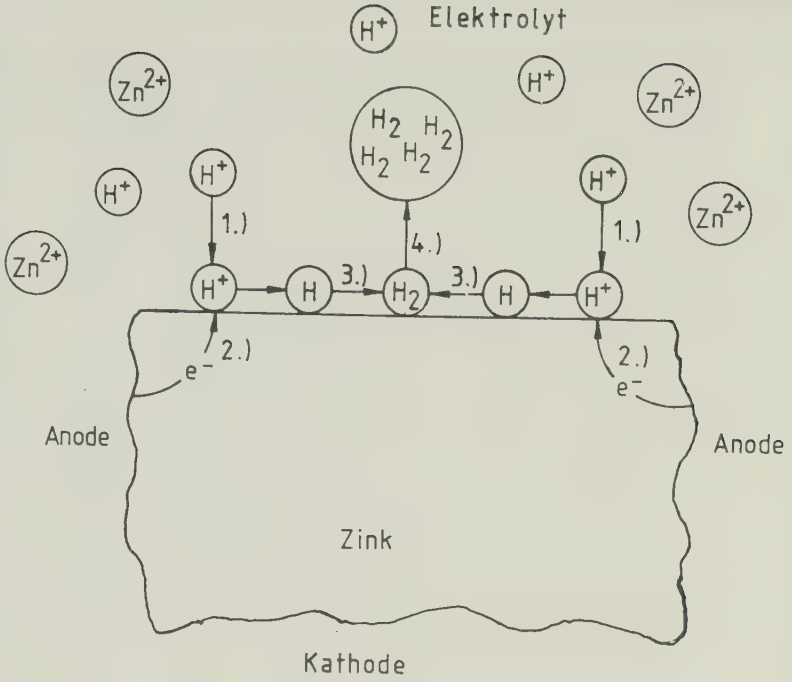


Abb.4 Die kathodische Reaktion einer Zn - Elektrode in einer sauren wäßrigen Lösung

b) Passivität

Passivität kann an einigen Legierungen und Metallen beobachtet werden und kann vereinfacht als ein Verlust an chemischer Aktivität unter bestimmten Umwelt- (experimentellen) Bedingungen definiert werden (Fontana und Greene, 1967).

Gibt man z. B. Fe in eine verdünnte HNO_3-Lösung, so findet keine Reaktion statt (= sog. passiver Zustand). Kratzt man dagegen das Metall an, so geht Fe unter H_2-Entwicklung in Lösung (Paraday'sches Experiment) (= sog. aktiver Zustand). Nach diesen Versuchen führt man den passiven Zustand auf einen ca. 30 Å dicken Oberflächenfilm zurück, der sehr empfindlich auf veränderte Umgebungseinflüsse reagiert (Kratzer!) (Evans, 1927; Fontana und Greene, 1967). Fe, Cr, Ni, Ti und Legierungen, die diese Metalle enthalten, zeigen den Übergang vom aktiven zum passiven Stadium. Die typische Polarisationskurve eines(r) solchen Metalls/Legierung zeigt die Abbildung 5. Beim GG-Potential E_R löst sich das Metall in Form von Ionen. Erhöht man das Potential, so steigt die Stromdichte bis zu einem Maximum bei dem Passivierungspotential Epas steigert man das Potential weiter, so fällt die Stromdichte schnell auf sehr geringe Werte ab: Der Passivierungsfilm hat sich gebildet, der nach Gellings, 1976, ein Sperrfilm von nur wenigen Atomlagen des Reaktionsproduktes ist und aus Oxyden bzw. Hydroxyden des Metalls besteht.

Bei dem Potential Ed = Durchbruchspotential steigt die Stromdichte wieder an, und die Stromdichte/Potentialkurve erreicht den sog. transpassiven Bereich. Der transpassive Zustand ist auf den Beginn einer zweiten anodischen Reaktion zurückzuführen, meist auf die Bildung von O_2 in verdünnten wässrigen Lösungen.

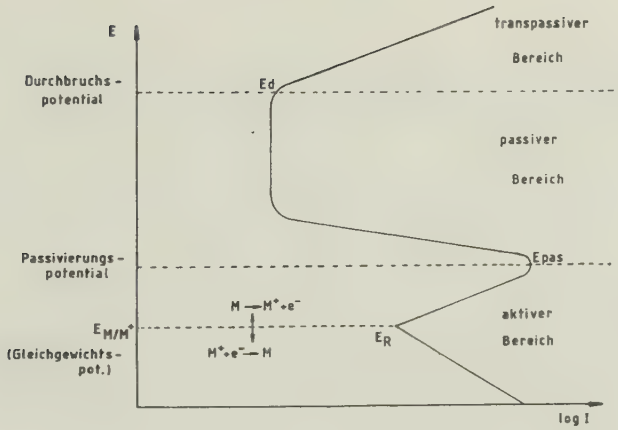


Abb. 5 typische Polarisationskurve eines passivierbaren Metalles (M) (Fe, Cr, Ni, Ti)

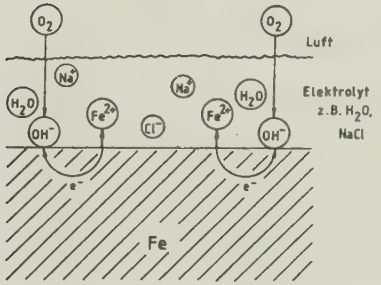


Abb. 6 Initiale Phase der Korrosion bei Stählen

Bsp.: Bei Dentaledelstählen ist die Potentialdifferenz zwischen dem aktiven und passiven Zustand sehr groß (vgl. Tab. 2)

c) O_2 oder Oxydationsmittel

Der Einfluß dieses Parameters hängt sehr vom Metall und dem Zustand des Metalls ab. So erhöht sich deutlich die Korrosionsrate bei Anstieg der Oxydationsmittel für nicht passivierbare Metalle (z. B. Cu) und passivierbare Metalle, die aber im aktiven Zustand vorliegen, liegt das Metall aber im passiven Zustand vor, so wird sich die Korrosionsrate kaum steigern.

d) Geschwindigkeit der Elektrolytlösung

Diese Einflüsse sind wieder komplex und hängen von Metall und seinen Umgebungsbedingungen ab:

1.) für Korrosionsprozesse, die von der Durchtrittsüberspannung bestimmt werden, spielt dieser Parameter keine Rolle.
2.) bei Korrosionsprozessen, die von Diffusionsüberspannungen in ihrer Geschwindigkeit bestimmt werden, spielt die Umwälzungsgeschwindigkeit des Elektrolyten eine Rolle.
3.) Wird die dicke, vor Korrosion schützende Reaktionsschicht auf der Metall/Legierungsoberfläche durch die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten zerstört, steigt natürlich die Korrosionsgeschwindigkeit an.

e) T - Einflüsse

Nach der bekannten Arrhenius Gleichung

$$k = A \cdot e^{\frac{-EA}{RT}}$$

(k = Geschwindigkeitskonstante)
E_A = Aktivierungsenergie)

gilt:

1.) Je größer die Aktivierungsenergie ist, umso kleiner wird k, also umso langsamer verläuft die Reaktion
2.) T wird erhöht. Dann vergrößert sich k und der Anteil derjenigen Teilchen, die genug Energie besitzen um bei einem Zusammenstoß eine Reaktion eingehen können, wächst stark.

daraus folgt: Die Korrosionsgeschwindigkeit wird also in Abhängigkeit vom Zustand des Metalles (aktiv/passiv) bei steigender Temperatur ansteigen.

f) Konzentration der korrosiven Substanzen

Erhöhung der Konzentration dieser Substanzen bedeutet eine Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit, es sei denn, es kommt dadurch zu Niederschlägen auf der Elektrodenoberfläche, oder es tritt Ionisation auf.

g) Kontaktelementbildung (galvanisches Koppeln)

Voraussetzung dafür ist der Kontakt zweier unterschiedlicher Metalle oder Legierungen, die in den gleichen Elektrolyten tauchen. Liegen z. B. Zn und Pt gekoppelt in einer verdünnten wässrigen Lösung vor, so erfolgt eine verstärkte Auflösung des Zn wegen:

1.) Die Oberfläche für die H_2-Bildung steigt (der Strom fließt von der Zn-Elektrode zum Pt)
2.) Die Bildung von H_2 ist an der Oberfläche von Pt erleichtert (geringe Aktivierungsenergie notwendig).

Ähnlich verhält es sich bei Kontakt von Amalgamen im Mund mit Au - Pt - Legierungen. Es fließt ein Strom, der zur unerwünschten Belagsbildung auf Au - Pt - Legierungen führen kann (Marxkors, 1964).

h) Metallische Eigenschaften
s. Lokalelemente 1 - 5.) und 9.)

2.3. Einteilung der nassen = elektrochemischen Korrosionsarten, die im Rahmen der Zahnmedizin auftreten können

Diese Einteilung erfolgt v. a. nach dem charakteristischen Aussehen der Legierungen nach einem Korrosionsangriff. Die Korrosionsarten sollen dann an einigen Beispielen aus dem zahnmedizinischen Bereich erläutert werden.

2.3.1. plane Abtragung = gleichmäßiger Flächenabtrag, das Metall wird immer dünner.

Bsp.: Bei Stählen (Initiale Phase der Korrosion)
s. Abb. 6.

Ist das Löslichkeitsprodukt $K_{LFe(OH)_2}$ überschritten, fällt $Fe(OH)_2$ aus, welches mit dem gelösten O_2 weiter zum dreiwertigen rotbraunen FeOOH reagiert.

2.3.2. Kontaktkorrosion (galvanisches Koppeln)
s. Kontaktelementbildung

Bsp.: Kontaktelement zwischen Goldlegierungen und Silberamalgamen. Das Amalgam wird zur Anode und es lösen sich Sn, Cu-Ionen, die sich auf der "Goldelektrode" kathodisch abscheiden. Der Strom der zwischen diesem Kontaktelement fließt, ist sehr gering (2 - 4 mA) und fließt nur sehr kurz (Marxkors, 1964). Durch eine Oberflächenveränderung (Zähneputzen, Kontakt mit Mahlzeit) des Amalgams, verschiebt sich das Korrosionspotential wieder zu unedleren

Werten, und es kann sich erneut ein Korrosionselement ausbilden. Nach Stegemann, 1956, sind zwei verschiedene homogene Edelmetallegierungen kombinierbar. Sind diese jedoch verschieden gut belüftet, kann nach Stegemann eine Korrosion auch an Edelmetallegierungen auftreten.

2.3.3. Spaltkorrosion

Voraussetzung für diese Korrosionsart ist ein stagnierender Elektrolyt in einem Spalt, der so groß sein muß, daß dieser überhaupt eindringen kann.

Mechanismus: (s. Abb. 7) Sowohl unterschiedliche O_2-Drücke innerhalb und außerhalb des Spaltes, als auch Konzentrationsunterschiede spielen eine entscheidende Rolle (Fontana und Greene, 1967)

In der initialen Phase kommt es in einer wässrigen Lösung zu folgenden Reaktionen:

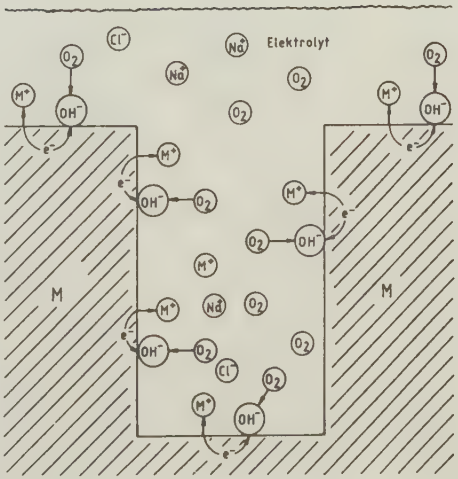
Ox.: $M \longrightarrow M^+ + e^-$

Red.: $O_2 + H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

diese beiden Reaktionen laufen über die gesamte Oberfläche ab.

Nun sinkt jedoch bald der PO_2 wegen der geringen Konvektion in dem Spalt, und damit läßt die O_2-Reduktion nach, und es entsteht ein positiver Ladungsüberschuß. Es strömen dann die beweglichen Anionen wie Cl^- in den Spalt. Durch die Hydrolyse von $M^+Cl^- + H_2O \longrightarrow MOH + H^+ + Cl^-$ sinkt das pH und die $[Cl^-]$ steigt. Da sowohl H^+ als auch Cl^- die Korrosionsrate erhöhen, erfolgt eine weitere Metallauflösung und es entwickelt sich so ein antokatalytischer Prozeß. Der Korrosionsprozeß hat somit eine lange initiale Startphase und schreitet dann aber sehr schnell weiter fort.

Abb. 7 initiale und späte
Phase der Spaltkorrosion


Elektrolyt
M
M
M

Bsp.: Besonders Legierungen, deren Korrosionsbeständigkeit von der Bildung einer Passivierungsschicht abhängt, werden leicht von der hohen $[Cl^-]$ im Spalt angegriffen, da solche hohen Chloridkonzentrationen diese Filme zerstören können.

Andere Beispiele für diese Korrosionsart sind:

1.) Der Kronenrand liegt unter der Gingiva: Es bildet sich an der Übergangszone eine Verfärbung
2.) in Kunststoff verankerter Klammerdraht korrodiert an der Übergangsstelle von Kunststoff zu freiem Klammerende
3.) unter organischen Belägen (Plaque, Teerprodukten usw.) entwickeln sich solche Spaltkorrosionsvorgänge.

2.3.4. Lochkorrosion oder Lochfraß:

Tritt auf in Form eines lokalisierten Angriffs, wobei der Querschnitt der Löcher meist kleiner als ihre Tiefe ist. Diese Löcher brauchen oft eine lange Zeit, bis sie entstehen, sind dann in ihrem Fortentwickeln antokatalytisch und vergrößern sich dann sehr schnell.

Mechanismus: (s. Abb. 8) Initiale Phase: Wenn aus irgendeinem Grund die Lösungstendenz des Metalls an einer Stelle hoch ist, sammeln sich die Cl^--Ionen dort an, und fördern die Metallauflösung, dann wird dort antokatalytisch an diesem Punkt noch mehr Metall als M^{n+} in Lösung gehen.

Die Metallauflösung kann an einer Stelle wegen:

a) Kratzer'
b) Oberflächendefekte
c) zufällige Konzentrationsdifferenzen im Elektrolyten
d) Verunreinigungen, Ablagerungen

hoch sein. Der folgende autokatalytische Prozeß läuft gleich ab, wie oben für die Spaltkorrosion erläutert. Die $[Cl^-]$ steigt wegen der Kompensation der entstehenden M^{n+} und damit sinkt das pH, weil z. B. folgende Reaktion stattfindet (18/8 Stahl)

$$Cr\ (H_2O)_6^{3+} \longrightarrow [Cr\ (H_2O)_5\ OH]^+ + H^+$$

Im Gegensatz zur Spaltkorrosion entwickelt diese Korrosionsform also selbst "ihren Spalt".

Faktoren, die den Lochfraß beeinflussen:

1.) Elektrolytzusammensetzung: besonders Chloride sind agressive Lochfresser
2.) Je höher die Geschwindigkeit, Umwälzungsrate des Elektrolyten ist, desto geringer ist das auftretende "Pitting".
3.) Zusammensetzung des Metalls: rostfreier Stahl wird am häufigsten durch Lochfraß angegriffen, Zusätze von Cr, Mo, Ni steigern ihre Beständigkeit, Si und C senken diese.
4.) Oberflächenbeschaffenheit: polierte Flächen sind weniger anfällig, wenn jedoch Lochfraß auftritt, schreitet dieser schnell fort (Ausbildung eines Aktiv/Passiv-Elements)

Bsp.: bei Edelmetallen, wie auch bei NEM-Legierungen an Lunkern, Lötnähten usw.

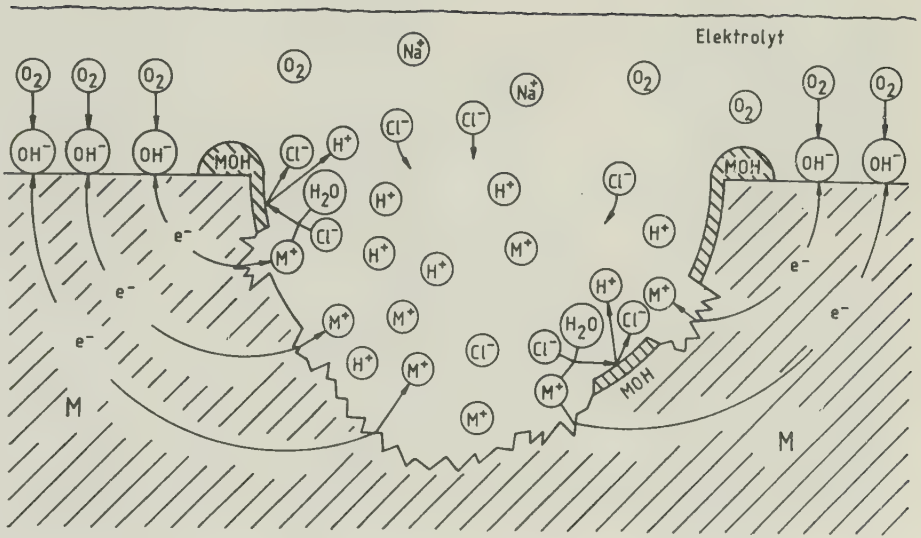


Abb. 8 Lochfraß in einem sauren, NaCl-haltigen, stagnierenden Elektrolyten

2.3.5. Interkristalline Korrosion (s. Abb. 9)

Bei dieser Korrosionsart werden die korngrenzennahen Bereiche angegriffen, der Metallabtrag ist zwar gering, aber die Kristallite verlieren ihren Zusammenhalt, und der Werkstoff zerfällt somit an seiner Oberfläche. Als Ursachen für die interkristalline Korrosion kommen in Frage:

1.) Verunreinigungen an den Korngrenzen
(falsche Wärmebehandlung)
2.) Anreicherung einer Legierungskomponente
3.) Das Fehlen einer Legierungskomponente

Bsp.: Als Ursache für die interkristalline Korrosion austenitischer Cr - Ni - Stähle ist die Ausscheidung von Cr-Carbiden an den Korngrenzen bei der Wärmebehandlung anzusehen. Cr reagiert mit dem in den Korngrenzen ausgeschiedenen C nach:

$$23\ Cr + 6\ C \longrightarrow Cr_{23}\ C_6 \quad (C < 0{,}02\ \%)$$

und damit wird Cr aus den die Korngrenzen benachbarten Stellen entfernt, die Passivierung wird dadurch verhindert und die Korrosion kann dort einsetzen (die Carbide werden dabei nicht angegriffen (s. auch Abb. 9). Nicht in allen Medien ist mit einem interkristallinen Angriff zu rechnen, in stärker oxydierenden Lösungen bleibt der Korngrenzenangriff vernachlässigbar klein. Dieser kann außerdem durch das Zulegieren von Ti, Nb, Ta durch Bildung von thermodynamisch stabilieren Carbiden als Cr verhindert werden.

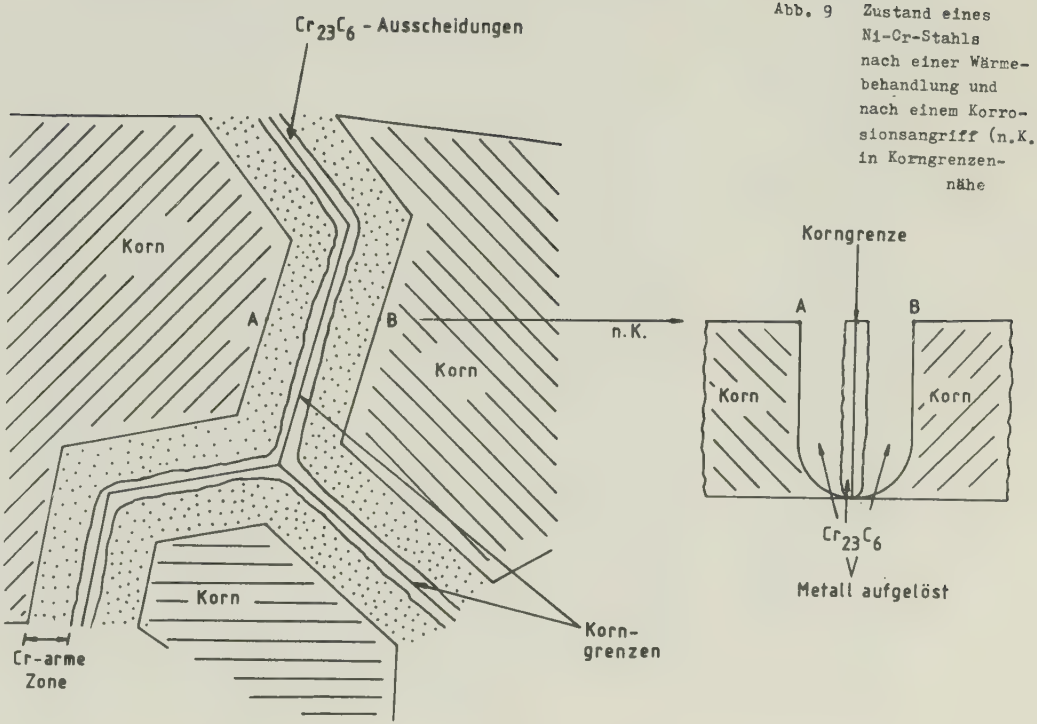


Abb. 9 Zustand eines Ni-Cr-Stahls nach einer Wärmebehandlung und nach einem Korrosionsangriff (n.K.) in Korngrenzennähe

2.3.6. Selektive Korrosion

Es kommt dabei zur Auflösung einzelner Gefügebestandteile und es bleibt häufig die edlere Phase als poröses Gerüst zurück. Zur Zeit werden drei verschiedene Mechanismen der selektiven Korrosion diskutiert (Kaiser und Kaesche, 1980; Geischer, 1962).

1.) Wiederabscheidungsmechanismus:

Neben den Atomen der unedlen Komponenten gehen die edlen ober- sowie unterhalb des Gleichgewichtspotentials der edleren Komponenten aus Halbkristallagen oder auf dem Umweg über Ad-Atome in Lösung. Erst in einem weiteren Teilschritt wird die edlere Komponente auf der Oberfläche wieder abgeschieden (s. Abb. 10: als Beispiel die binäre, homogene Legierung EF)

2.) Volumendiffusionsmechanismus:

Hierbei wird angenommen, daß der Abbau der unedlen Komponente bei entsprechend großer Polarisation aus unversehrten Netzebenen heraus möglich ist. Die dadurch entstehenden Einfachleerstellen können zu Doppelleerstellen reagieren, welche eine ausreichend hohe Beweglichkeit besitzen um eine Diffusion, und damit einen kontinuierlichen Ausbau der unedlen Komponente aus der Legierung zu ermöglichen (Abb. 11).

3.) Oberflächendiffusionsmechanismus:

Lediglich die Atome der unedlen Komponente gehen hierbei in Lösung, die edlen Atome werden auf der Oberfläche adsorbiert. Da diese eine hohe Oberflächenbeweglichkeit besitzen, können sie die Abbaustellen des Kristalles blockieren oder sich zu wachstumsfähigen

Kristallkeimen der edleren Komponente zusammenlagern (Abb. 12).

Bsp.: Korrosionsverhalten von Au-Legierungen: Es treten weniger edle Bestandteile aus und,es kommt somit zu einer Anreicherung von Au an der Oberfläche.

Das elektrochemische Verhalten hängt nach Wagner, 1974, davon ab, ob die edleren Bestandteile die darunter liegende vor weiterem Angriff schützen kann oder nicht. Das erstere ist der Fall, wenn die Zahl der edleren Atome mehr als ca. 50 % beträgt. Diese Konzentrationsgrenze wurde von Tammann, 1919, Resistenzgrenze genannt. Gerischer, 1962, konnte anhand von Strom/Spannungskurven zeigen, daß oberhalb eines bestimmten Au-Gehaltes sich alle Legierungen sehr ähnlich wie reines Au verhalten (bei 35 - 45 Atom % der unedleren Komponenten),wobei dieses Verhalten und damit auch die Resistenzgrenzen erheblich vom Korrosionsmedium abhängen. Da diese Resistenz gerade dann eintritt, wenn ein Potential erreicht wird, bei dem am reinen Au eine Oxydschicht nachgewiesen ist, ist die Frage der Resistenzgrenzen als Passivitätsproblem gekennzeichnet (Au löst sich anodisch in Medien, in denen mangels sauerstoffabgebender Moleküle eine Oxydbildung nicht möglich ist, auf).

2.3.7. Spannungskorrosion (Andreas, 1960)

Bei dieser Form der Korrosion spielen mechanische Belastungen (Zug-, Biege-, Torsionsspannung) und der Korrosionsangriff eine Rolle. Der Beginn erfolgt interkristallin, das Fortschreiten kann trans/interkristallin und senkrecht der Zugspannung z. B. erfolgen.

Die Spannung fördert die Korrosion in zweifacher Hinsicht:

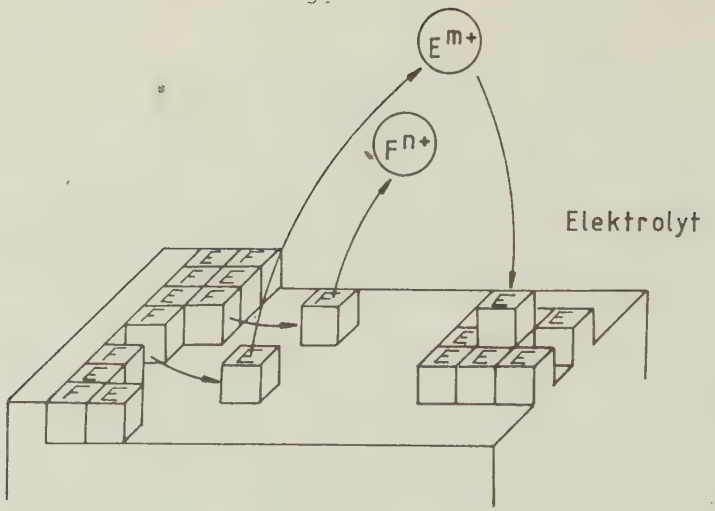


Abb. 10 Wiederabscheidungsmechanismus einer binären, homogenen Legierung EF (nach Kaiser und Kaesche, 1980)

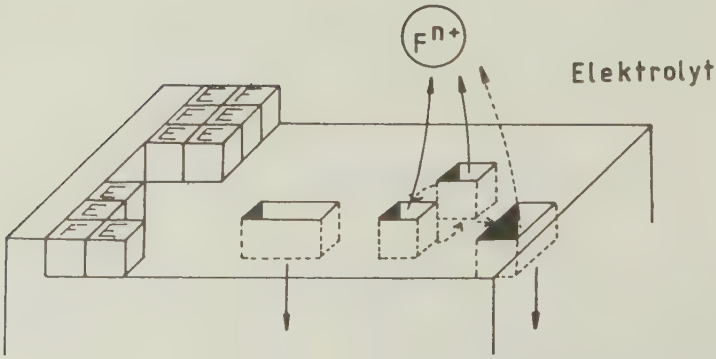


Abb. 11 Volumendiffusionsmechanismus einer binären, homogenen Legierung EF (nach Kaiser und Kaesche)

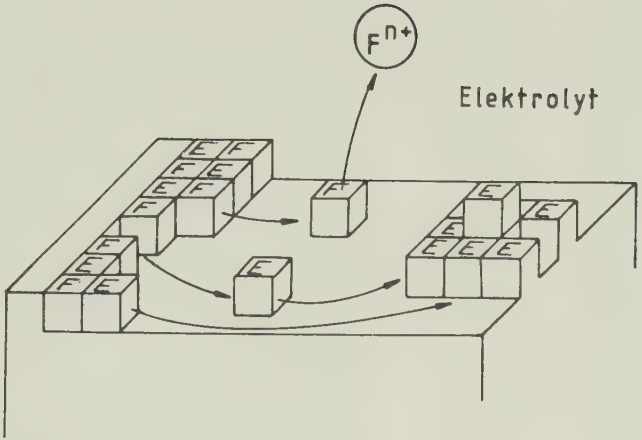


Abb. 12 Oberflächendiffusionsmechanismus einer binären, homogenen Legierung EF (nach Kaiser und Kaesche)

1.) an einer begonnenen Rißstelle kommt es zur Verdichtung der Kraftlinien und einer Verringerung des Querschnitts und dadurch steigt die absolute Spannung.
Einheit: kg/mm^2

2.) am Grund des eingerissenen Spaltes kommt es zur plastischen Deformation und zum amorphen Kriechen des Werkstoffes.

Bsp.: Diese Korrosionsart tritt besonders an den Lötstellen Brückenpfeiler - Brückenglied auf.

3. Material und Methode

Als Immersionslösung bzw. als Speichelersatzlösung wurde eine 0,1 n Lactat, 0,1n NaCl Lösung verwendet, deren pH 2,28 betrug. Die in diesem Immersionsversuch benützten Legierungen wurden von den Firmen Haereus Degussa, Hafner und Bego als Probekörper geliefert, einige wurden gemäß den Vorschriften der Herstellerfirmen aus Gußwürfeln gegossen. Diese gegossenen Proben waren die NEM-Legierungen: Ultratek, Wiron 77, Wiron 88, np2, Wirobond 6692 und Elite.

Die Probekörper wurden auf die Maße 1 x 1 x 0,1 cm zurechtgeschliffen; einige von den Herstellerfirmen gelieferten Plättchen wiesen größere Maße auf (1,3 x 1,3 cm) und wurden so belassen.

Der Zustand gerade dieser Proben war zum Teil recht unterschiedlich. So wiesen folgende Legierungen Guß- bzw. Oberflächenfehler auf, die auch durch mehrmaliges Schleifen und Polieren nicht entfernt werden konnten:

Legierungstyp	Art der Gußfehler
1.) Bego Pal	Vielzahl von z. T. sehr tiefen Lunkern über die
2.) Bego Rex	gesamte Oberfläche hinweg
3.) Cehadent Keramik	eine Probe wies einen großen Lunker auf (Ø 1,2 mm^2)
4.) Pangold Keramik SF	kleinere Lunker über Oberfläche, dendritenbaumartige Gußlunker

Politur

Die Politur erfolgte mit SiO_2-Schleifpapier über die Körnungen 600 - 1000 (= 30 µm großen Schleifkörnern). Dann wurde mit Diamantpasten auf Tüchern mechanisch weiterpoliert, und zwar mit den folgenden Korngrößen in abnehmender Reihenfolge: 7 µm - 3 µm - 1 µm.

Es wurde bei jeder Polierstufe so lange poliert, bis die Schleifspuren vollständig entfernt waren (bei 7 µm), dann mindestens 3 min. bei jeder neuen Stufe (3, 1 µm) unter ständigem Wechsel der Polierrichtung.

Anmerkung zur Politur:

Es traten bei einigen Proben Schwierigkeiten bei der Politur auf, denn sie zeigten deutliche Polierspuren nach dem Poliervorgang, und zwar in Form von Streifen und/oder Vertiefungen. Mikroskopisch betrachtet befindet sich ein "Loch" meist am Ende eines Polierstreifens, und es liegt damit die Vermutung nahe, daß die Diamantkörner in das Metall "eingetrieben" wurden. Unterstützt wird diese Theorie durch die Tatsache, daß besonders die sehr weichen Goldlegierungen (aus der III-Gruppe) solche Polierprobleme zeigten. Die harten Legierungen mit hohen Härtewerten und hohem E-Modul, also besonders NEM-Legierungen, dagegen nicht. Eine gewisse Abhilfe brachte das Polieren bei hohen Umdrehungszahlen, geringstem Druck auf den Probekörper, und die Verwendung von viel Suspensionsmittel für die Diamantpasten. Allerdings wiesen sehr weiche Legierungen trotz dieser Maßnahmen mikroskopisch eine schlechtere Politur auf als die härteren.

Da jedoch die Oberflächenbeschaffenheit der Legierung auf das Korrosionsverhalten einen entscheidenen Einfluß hat

(s. Lochfraß, Spaltkorrosion), wurde der jeweilige Polierstand der Probe von vornherein deskriptiv und fotographisch festgehalten, um später eine Verwechslung mit einem lokalisierten Korrosionsangriff auszuschalten (unter dem Mikroskop bei 20 - 40-facher Vergrößerung).

Nach jeder Polierstufe wurden die Proben in einem Alkoholbad im Ultraschallgerät für 3 min. gereinigt und dann mit destilliertem H_2O abgespült. Mit Preßluft oder in einem Exsikkator wurden die Proben getrocknet. Die fotographische Dokumentation erfolgte sofort nach der Politur mit der 1 µm Diamantpaste.

Jeder Legierungstyp wurde durch zwei Probekörper repräsentiert.

Es wurden dann zwei verschiedene Tests durchgeführt.

3.1. Test (1)

Die Vorbehandlung der Proben erfolgte wie oben beschrieben. Diese wurden dann in ein verschlossenes Reagenzglas mit 15 ml Speichelersatzlösung (Zusammensetzung s. o.) eingetaucht und in ein bei 37°C temperiertes H_2O-Bad gegeben. Die betreffenden Gläser hatten einen so kleinen Durchmesser, daß die Proben gestellt werden konnten und nur mit ihren Ecken die Glaswand berührten. Außerdem wurden sie täglich umgedreht, um gleiche Bedingungen für beide Flächen zu erhalten.

Die beiden Proben pro Legierungstyp befanden sich separat in je einem Reagenzglas mit Elektrolytlösung (aus einer Vorratsflasche). Es wurden folgende Legierungen bei diesem Test eingestetzt: (Eine Übersicht über diese und andere in dieser Arbeit verwendeten Legierungen gibt die Tabelle 4):

Ultratek, Wiron 77, Wiron 88, Elite, np2, Wirobond 6692, Bego Pal, Bego Rex, Aurolloyd, Wironium, Pangold Keramik SF, Cehadent Keramik SF, Orplid Keramik 4, Elfenbeingold G 2, Orplid hart. Nach 7 d wurden die Proben vorsichtig aus der Immersionslösung entfernt und dann mikroskopisch auf Korrosionserscheinungen hin untersucht und wieder fotographiert (unter dem Mikroskop bei 20 - 40-facher Vergrößerung).

Dieser Versuch gibt also Aufschluß über das Korrosionsverhalten der Legierungen nach dem Guß.

3.2. Ergebnis des Tests (1):

S. Tabelle 3
Es zeigt sich hier ganz deutlich, daß die hochgoldhaltigen, goldreduzierten, sowie die Pd-haltigen Legierungen, bei 40-facher Vergrößerung unter dem Stereomikroskop betrachtet, keinen lokalisierten Angriff aufweisen, selbst wenn die Oberflächeneigenschaften so sind, daß ein solcher gefördert ist (s. Bego Pal, Bego Rex). Auffallend ist jedoch auch, daß nicht alle NEM-Legierungen einen solchen Angriff zeigen, so z. B. die Co - Cr - Mo - Legierungen Wirobond 6692, und Wironium. Selbst bei den Ni - Cr - Legierungen müssen Unterscheidungen gemacht werden. Wiron 88, np2 und Elite sind in diesem Test unauffällig, während Ultratek und Wiron 77 einen lokalisierten Angriff aufweisen. Auch dieser ist verschieden: Bei Ultratek sind die Korngrenzen und Körner deutlich angeätzt, und es tritt Lochfraß auf, (s. Photo 1 - 2) bei Wiron 77 werden dagegen die Körner angegriffen (s. Photo 3, 4).

Tabelle 3
Immersionstest (1)
Elektrolyt: 0,1n Lactat, 0,1n NaCl
15 ml/Probe (Fläche: ca. 2,4 cm^2)
pH = 2,28
Immersionsdauer: 7 d, T = 37°C
- = kein lokalisierter Angriff

Legiergs.-gruppen	Legiergs.-namen (Abk.)	Ergebnis (visuell + mikroskop.)	Politur	Sonstiges
I. Aufbrennlegierungen				
1.) hochgoldhaltige (Au $\geq$ 75 %)	a) O 4	-	schlecht	weiche Legierung 150 HV 10 Gasentwicklg.
2.) goldreduzierte (Au < 75 %)	a) Ck	-	gut	großer Lunker in einer Probe
	b) BR	trotz stark lunkröser Oberfläche: -	schlecht	durchgehend lunkrös
2.1.) stark Pd-haltig				
2.1.2.) Pd-Gehalt $\geq$ 60 %	a) SF	-	schlecht	großer Gußlunker
	b) BP	-	schlecht	lunkrös (schlechter Guß)
3.) NEM-Legierungen				
3.1.) Ni-Cr-Legierungen	a) UT	deutlich Korngrenzen + Körner angeätzt, außerdem Auftreten von Lochfraß innerhalb d. Körner aber auch an Korngrenzen (regellos verteilt)	gut	sehr harte Legierung: 293 HV 10

Legiergs.-gruppen	Legiergs.-namen (Abk.)	Ergebnis (visuell + mikroskop.)	Politur	Sonstiges
	b) W 77	Kornflächenätzung, Körner werden an der Oberfläche angegriffen, z. T. gleichmäßiger Abtrag, z. T. Stufenbildung. Unterschiedl. gefärbte Körner aufgrund unterschiedl. Reflexionswinkel.	gut	Härte: 270 HV 10
	c) W 88	bei 40-facher Stereomikroskopbetrachtung: -	sehr gut	Härte: 200 HV 10
	d) np 2	-	gut	Härte: 175 HV 10
	e) Eli	- (selbst in 30 µm großen Schleifspuren keine Spaltkorrosion)	gut	kleine Lunker da sehr harte Legierung- lange Polierzeiten
3.2.) Co-Cr-Mo-Legierungen	a) Wium	-	sehr gut	-
	b) Wb	- (auch nicht in Polierstreifen)	gut	-
II. Nichtaufbrennlegierungen				
4.) hochgoldhaltige Au $\geq$ 70 %	a) Oh	-	schlecht (besser als 04)	2 - 4 µm große Vertiefungen durch Politur
5.) goldreduzierte	a) G2	-	gut	Gasentwicklg.
	b) AM	-	schlecht	Gasentwicklg.

Tabelle 4
Einteilung der Legierungen
(nach Zusammensetzung und Verwendung)
Abkürzung in Klammern

I. Aufbrennkeramiklegierungen

Legierungsgruppen	Legierungsnamen	Zusammensetzung in %			
		Au + Pt-metalle	Au	Ag	NEM
1.) hochgoldhaltige (Au $\geq$ 75 %)	a) Orplid Keramik (O4)	94,8	74,5	1,7	3,5
	b) Degudent U (DU)	96,1	77,3	1,2	2,7
	c) Herador NH (NH)	96,4	77,3	1,3	2,3
2.) goldreduzierte	a) Cehadent Keramik (CK) (Au-Pd-Legierung)	80,0	53,0	16,0	?
	b) Degubond 4 (Db) (Au-Pd.Ag.-Legierung)	78,7 (Pd: 29,1 SN: 2,7 Ga: 0,5 geringfügig Cu, Ca, Re)	49,6	17,5	3,8
	c) Deva (D4) (Au-Pd-Ag-legierung)	89,8 (Pd: 38,7 IN: 9,1 Ga: 1,0 geringfügig Cu, Ca, Re)	51,1	-	10,2
	d) Herabond (Hb)	78,2 (Pd: 26,6 IN: 1,1 Sn: 2,3 Spuren von Ag, Fe)	81,5	18,0	3,8
	e) Heraloy G (HG)	90,1	51,5	-	9,9
	f) Bego Rex (BR) (Au-Pd-Legierg.)	88,5	48,8	-	11,2

Legierungsgruppen	Legierungsnamen	Zusammensetzung in %			
		Au + Pt-metalle	Au	Ag	NEM
2.1.) Pd-haltige Au-Gehalt stark reduziert					
2.1.1.) mit Pd-Gehalt von 25 - 40 %	a) Pors-on 4 (P 4)	57,9	-	30,0	12,1
2.1.2.) mit einem Pd-Gehalt von ≧ 60 %	a) Pangold Keramik SF (SF) (Pd-Legierg.)	75,5	2,0	-	?
	b) Bond-on 4 (B-on) (Pd-Au-P4-Legierung)	82,5	1,0	-	17,5
	c) Bego Pal. (BP)	? (Pd: 73,0)	20,0	-	?
	d) Albabond E (Pd-Au-Legierg.)	80,0			
3. NEM-Legierungen		Ni	Cr	Mo	
3.1.) Ni-Cr-Legierungen	a) Ultratek (UT)	80,0	11,4	2,0	
		(Al: 2,2; Fe: 2,0; Be: 1,6; Si: 0,5 Co,Mn)			
	b) Wiron 77	68,0	20,0	6,0	
		(Fe: 0,5; Co: 0,5; Mn: 0,1; Si: 3,5; Ce, La: 0,2; B: 0,75)			
	c) NP2 (NP2)	65,9	12,8	7,0	
		(Fe: 5,0; Si: 0,7; Mg: 0,1; Ga: 7,5)			
	d) Wiron 88 (W 88)	67,0	21,0	9,0	
	e) Elite (Eli)	66,0	21,0	8,5 %	
			(Mn: 4,0; Nb: 3,2)		
	f) Resistal P (RP)				

Legierungsgruppen	Legierungsnamen	Zusammensetzung in % Co	Cr	Mo	
3.2.) Co-Cr-Mo-Legierungen	a) Wironuim (Wium)	64,9	27,5	6,1 (enthält N_2)	
	b) Wirobond 6692 (Wb)	64	30	5	(Si=1, Fe=0,5 Mn = 0,5)
	c) 1405				

II.) Nichtaufbrennlegierungen

		Au + Pt	Au	Ag	NEM
4.) Hochgoldhaltige Au>70 %	a) Orplid hart (Oh)	76,0	70,0	13,0	?
	b) Degulor M (DM)	76,5	76,0	13,5	10,0
	c) Maingold KF (MF)	83,2	70,0	13,2	3,2 (Cu-frei)
	d) Maingold SG (Mn)	75,0	71,0	12,3	12,7
5.) Goldreduzierte	a) Stabilor NF 4 (NF) (Au-Pd-Legierung)	65,0	55,0	29,0	6,0 (Cu-frei)
	b) Elfenbeingold G 2 (G 2) (Au-Ag-Pd-Legierung)	60,1	50,1	30,9	9,0
	c) Stabilor G (StG) (Au-Pd-Legierung)	63,7	58,0	23,3	13,0
	d) Pontallor 3 (Pont)	46,0	40,0	40,5	13,5
	e) Hera KF (KF)	65,0	55,0	30,5	4,5
	f) Aurea SG (SG)	60,0	50,0	27,5	12,5
	g) Aurolloyd M (AM)	60,0 (Pt: 1,0) (Pd: 5,0)	54,0	26	14

Legierungsgruppen	Legierungsnamen	Zusammensetzung in %			
		Au + Pt	Au	Ag	NEM
5.1.) Pd-haltige					
5.1.1.) Pd-Gehalt 25 - 40 %	a) Palliag M (PM) (Ag-Pd-Legierg.)	29,5	2,0	58,5	12,0

3.3. Test (2)
Material und Methode

Bei diesem Test wurden die Aufbrennlegierungen einem 5-fach simulierten Keramikbrand unterzogen (um auch die in der Praxis angewandte typische Weiterverarbeitung dieser Legierungen zu simulieren), der aus 2 Opaker-, 2 Dentinbränden und 1 Glanzbrand bestand (980°, 980°, 960°, 940°, 920°C, bei 15-minütiger Aufheizzeit, und 10-minütigem Brand bei entsprechender Temperatur). Nach dem jeweiligen Brand wurde die Oxydschicht nicht entfernt und nach dem 5. Brand wurde wieder poliert. Die nicht für die Aufbrennkeramik geeigneten Legierungen wurden ebenfalls poliert und der Immersionslösung ausgesetzt.

Dieser Test erfuhr eine Modifizierung insofern, als daß die Proben in geschlossenen Testreagenzgläsern aufgehängt wurden (s. Photo 5,6) und die Elektrolytmenge 30 ml/2,4 cm^2 Probenfläche betrug (pH = 2,28). Die Gläser wurden in einem Klimaschrank bei T = 37°C für 7 d belassen. Es wurden hierfür alle in der Tabelle 4 aufgeführten Proben eingesetzt.

Um noch eine bessere Beurteilung eines möglichen Korrosionsangriffs zu erhalten, wurden folgende Kriterien zu dessen Bestimmung herangezogen:

3.3.1. Gravimetrische Methode zur Bestimmung von Δm vor und nach der Immersion
Meßgenauigkeit der Waage: 0,1 mg

3.3.2. pH-Messungen mit einem PH-Meter,
Meßgenauigkeit: 0,05 pH-Einheiten

3.3.3. Untersuchung auf einen lokalisierten Korrosionsangriff mit dem Stereomikroskop

Es wurden Übersichtsaufnahmen bei 10-facher Vergrößerung gemacht. Um auch einen geringsten Korrosionsangriff feststellen zu können, wurde eine Markierung mit einem säure- und wasserunlöslichen Filzschreiber (durch Vorversuche in der Elektrolytlösung ermittelt) an einer Probenkante angebracht, und diese markierte Stelle wurde dann vor und nach der Immersion fotographiert, wobei versucht wurde, den gleichen Bildausschnitt zu erfassen (Insgesamt wurden so ca. 500 Diapositive gemacht).

3.3.4. Weiterhin wurden Reflexions- und Farbmeßtests mit dem Chromameter II Reflectance von Minolta durchgeführt. Dieses Hand-Colorimeter ist für die Messung von Objekt- und Oberflächenfarben geeignet. Das Licht für diese Messungen wird von einer Xenon Lichtquelle (wahlweise zwei CIE-Normlichtarten: Lichtart CI 6774 k und Lichtart D 65 (6504 k), im Meßkopf geliefert. Die Meßfühler bestehen aus 6 Siliziumfotodioden und sind gefiltert für die primären Farbempfindungen blau, grün und rot. Die spektrale Empfindlichkeit ist an die Normalbeobachtung, Farbempfindlichkeitskurven des CIE Standards ($\bar{x}$ z λ, $\bar{y}$ λ und $\bar{z}$ λ) dicht angenähert. Es wurden mit diesem Gerät die Farbmeßzahlen Yxy (CIE, 1931), und L*a*b* [(CIE, 1976: durch nicht lineare Transformation aus dem x, y, z-System entstanden und speziell für Oberflächenfarben geeignet (Clark, 1984)] gemessen.

Die aktive Fläche des Meßkopfes hat einen Durchmesser von 8 mm. Der Chromameter II Reflectance mißt das Helligkeitsverhältnis zwischen dem von der PXA Lampe des Meßkopfes abgestrahlten Lichts, und dem von der

Probe reflektierten Licht in %.

Jede Farbwahrnehmung hat drei Dimensionen: Farbton, Farbsättigung, Helligkeit ausgedrückt in den Farbmaßzahlen Yxy/L*a*b*. Den Farbraum und das Meßprinzip dieses Gerätes zeigt die Abb. 13.

Die Farb/Helligkeitsmeßwerte wurden aus 6 verschiedenen Messungen auf der Oberfläche der Probe aus dem Mittelwert gebildet, und die Standardabweichung wurde ermittelt.

3.4. Ergebnis des Tests (2)

3.4.1. Die Ergenisse des gravimetrischen Versuchs und der pH-Messungen zeigt die Tabelle 5. Die Werte sind auf die Fläche 2,4 cm^2 bezogen.

Die Tabelle zeigt geringe bzw. geringste Massenunterschiede der einzelnen Proben bis auf wenige Ausnahmen:

- deutliche Massenabnahme weist Palliag M mit 1 mg/2,4 cm^2 Fläche, aus der Gruppe der Pd-haltigen Legierungen auf.
- geringe Massenabnahmen zeigen die Ni - Cr - Legierungen
  a) np2
  b) W 77
  c) UT
- aus den Gruppen der goldhaltigen, goldreduzierten Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen ist nur bei Stabilor G eine signifikante Massenabnahme festzustellen.

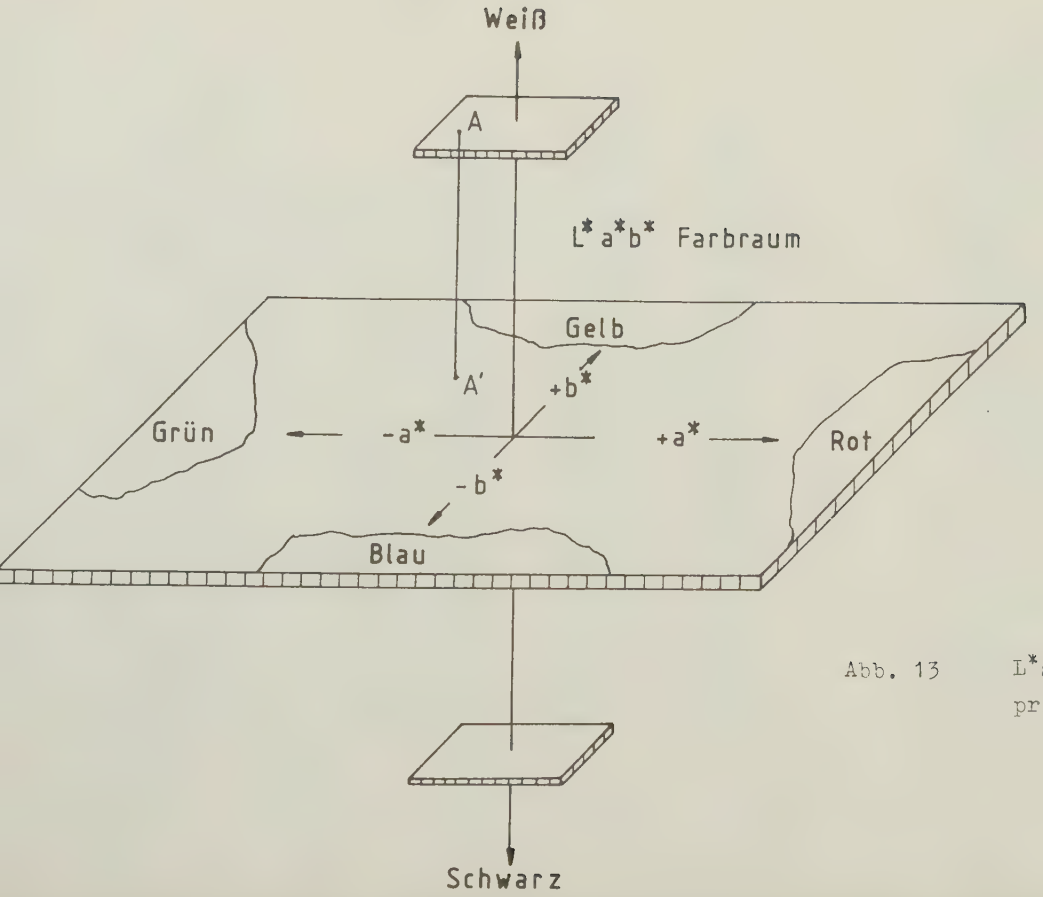


Abb. 13 $L^*a^*b^*$ Farbraum und Meßprinzip des Chromameters
A : Referenzfarbe
A': Referenzfarbe unter gleicher Beleuchtung wie Probenfarbe

Tabelle 5
Ergebnisse: Gravimetr. Test

Legierungs-Gruppe	Legierungs-namen	Massenverlust (-) in mg Massenzugewinn (+) pro 2,4 cm^2 Fläche (1) = erste Probe (2) = zweite Probe	pH-Änderung pH + = in alkal. Richtung
I. Aufbrennkeramiklegierungen			
1.) hochgoldhaltige Au $\geq$ 75 %	a) Orplid-keramik 4	(1) 0	+ 0,08
		(2) + 0,4	+ 0,09
	b) Degudent U	(1) + 0,7	+ 0,06
		(2) + 0,9	+ 0,09
	c) Herador NH	(1) - 0,2	+ 0,09
		(2) - 0,4	+ 0,08
2.) goldreduzierte Au < 75 %	a) Cehadent Keramik	(1) - 0,3	+ 0,06
		(2) + 0,5	+ 0,08
	b) Degubond 4	(1) + 0,7	+ 0,03
		(2) + 0,5	+ 0,02
	c) Deva 4	(1) 0	0
		(2) + 0,4	0
	d) Herabond	(1) - 0,1	+ 0,1
		(2) + 0,3	+ 0,09
	e) Heraloy G	(1) + 0,4	+ 0,01
		(2) - 0,2	0
	f) Bego Rex	(1) + 0,5	+ 0,15
		(2) - 0,5	+ 0,10
2.1.) Pd-haltige (Au-Gehalt stark reduziert)			

Legierungs-Gruppe	Legierungs-namen	Massenverlust (-) in mg Massenzugewinn (+) pro 2,4 cm^2 Fläche (1) = erste Probe (2) = zweite Probe	pH-Änderung pH + = in alkal. Richtung
2.1.1.) 25 % < Pd-Legierg. < 40 % Pd	a) Pors-on 4	(1) 0	+ 0,10
		(2) - 0,8	+ 0,14
2.1.2.) mit Pd-Gehalt ≥ 60 %	a) Pangold Keramik SF	(1) - 0,4	+ 0,09
		(2) - 0,1	+ 0,07
	b) Bond-on 4	(1) + 0,1	+ 0,04
		(2) + 0,4	+ 0,02
	c) Bego Pal	(1) + 0,2	+ 0,08
		(2) + 0,5	+ 0,05
	d) Albanond E	(1) + 3,0	+ 0,15
		(2) + 2,1	+ 0,14
3.) NEM-Legierungen			
3.1.) Ni-Cr-Legierung	a) Ultratek	(1) - 0,6	0
		(2) - 0,2	+ 0,01
	b) Wiron 77	(1) - 0,6	+ 0,03
		(2) - 0,8	+ 0,01
	c) Np 2	(1) - 0,7	+ 0,04
		(2) - 1,0	+ 0,03
	d) Wiron 88	(1) - 0,3	+ 0,02
		(2) - 0,6	+ 0,04
	e) Elite	(1) - 0,3	+ 0,02
		(2) - 0,4	+ 0,03
	f) Resistal P	(1) + 1,0	+ 0,04
		(2) + 1,2	+ 0,04
3.2.) Co-Cr-Mo-Legierungen	a) Wironium	(1) + 0,3	+ 0,02
		(2) + 0,2	+ 0,03
	b) Wirobond 6692	(1) - 0,1	+ 0,01
		(2) - 0,1	+ 0,05

Legierungs-Gruppe	Legierungs-namen	Massenverlust (-) in mg Massenzugewinn (+) pro 2,4 cm^2 Fläche (1) = erste Probe (2) = zweite Probe	pH-Änderung pH + = in alkal. Richtung
	c) 1405	(1) + 0,5	+ 0,07
		(2) + 0,4	+ 0,08
II. Nicht-Aufbrennlegierungen			
4.) hochgoldhaltige Au ≧ 70 %	a) Orplid hart	(1) + 0,6	+ 0,07
		(2) 0	+ 0,06
	b) Degulor M	(1) + 0,3	+ 0,05
		(2) - 0,3	+ 0,07
	c) Maingold KF	(1) + 0,7	+ 0,06
		(2) 0	+ 0,07
	d) Maingold SG	(1) + 0,8	+ 0,04
		(2) - 0,6	+ 0,03
5.) goldreduzierte	a) Stabilor NF 4	(1) + 0,6	+ 0,06
		(2) - 0,8	+ 0,04
	b) Elfenbeingold G 2	(1) - 0,5	+ 0,03
		(2) - 0,3	+ 0,05
	c) Stabilor G	(1) - 0,7	+ 0,02
		(2) - 0,5	+ 0,01
	d) Pontallor 3	(1) + 0,1	+ 0,08
		(2) 0	+ 0,08
	e) Hera KF	(1) + 0,4	+ 0,08
		(2) - 0,1	+ 0,09
	f) Aurea SG	(1) - 0,2	+ 0,05
		(2) - 0,1	+ 0,05
	g) Aurolloyd M	(1) + 0,1	+ 0,02
		(2) + 0,2	+ 0,02
5.1.) Pd-haltige			
5.1.1.) Pd-Gehalt ca. 25 - 40 %	a) Palliag M	(1) - 7,0	+ 0,08
		(2) - 2,5	+ 0,07

- Bei manchen Legierungen tritt selbst nach 1,5 minütigem Ultraschallbad eine Massenzunahme auf, wie bei Albabond E aus der Gruppe der Pd-haltigen Legierungen, mit einem Pd-Gehalt $\geq$ 60 %, sowie auch bei Resistal P als Ni - Cr- Legierung.

3.4.2. Zu den pH-Messungen ist zu bemerken, daß bei sämtlichen Legierungen das pH ansteigt, und damit die Lösung alkalischer wird.

Am geringsten fällt dabei die pH-Änderung bei den NEM-Legierungen (egal ob Ni - Cr oder Co - Cr - Mo-Legierung) aus. Einen starken Anstieg zeigen dagegen die stark Pd-haltigen Legierungen (Ausnahme Bond-on 4).

3.4.3. Das Ergebnis der visuellen Untersuchung unter 40- und 50-facher Vergrößerung, auch mit Hilfe der Fotographien vor und nach der Immersion der Proben zeigt die Tabelle 6. Wieder weisen die goldhaltigen/goldreduzierten/stark Pd-haltigen Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen keinen lokalisierten Korrosionsangriff auf (also auch nicht nach dem Keramikbrand!) (siehe Photos 7 - 24).

Bei den NEM-Legierungen fallen die Co - Cr - Mo - Legierungen nicht negativ auf, die Oberflächen dieser Proben scheinen nicht angegriffen zu sein; anders ist es dagegen bei den Ni - Cr - Legierungen. Ultratek und Wiron 77 (vgl. Test 1) weisen wieder deutliche Korrosionserscheinungen auf, außerdem zeigen np2 und Wiron 88 eine verminderte Korrosionsresistenz nach den Keramikbränden in diesen Elektrolyten, Elite und Resistal P verhalten sich dagegen unauffällig (siehe Photos 25 - 44).

Tabelle 6

IMMERSIONSFEST (2)

nach 5-fachem Keramikbrand

(2 Opaker-, 2 Dentin-, 1 Glanzbrand)

Elektrolyt: 0,1n Lactat, 0,1n NaCl

30 ml/Probe (Fläche: ca. 2,4 cm^2)

pH = 2,28

Immersionsdauer: 7 d

T = 37 C

- = kein lokalisierter Angriff

Legiergs.-gruppen	Legierungs.-namen	Ergebnis (visuell + mikroskop.)	Politur	Sonstiges
I Aufbrennlegierungen				
1.) hoch-	a) O 4	-	schlecht	s. Test (1)
goldhal-	b) DU	-	gut	-
tige	c) NH	-	gut	-
Au $\geq$ 75 %				a)-c) relativ harte Legierungen - gute Politur
2.) gold-	a) Ck	-	gut	s. Test (1)
reduzierte	b) Db	-	gut	Gasentwicklg.
Au < 75 %	c) D 4	-	gut	Gasentwickl.g.
	d) Hb	-	gut	geringe Gasentwicklg.
	e) HG	-	gut	Gasentwicklg.
	f) BR	-	schlecht	s. Test (1) starke Gasentwicklg.
2.1.) stark Pd-haltig				
2.1.1.) mit Pd-Gehalt von 25 - 40 %	a) P 4	-	sehr gut	starke Gasentwicklg.

Legiergs.-gruppen	Legierungs.-namen	Ergebnis (visuell + mikroskop)	Politur	Sonstiges
2.1.2.) mit Pd-Gehalt von>60 %	a) SF	-	schlecht	s. Test (1) starke Gasentwicklg., Gußlunker mit Dentritenbaumstruktur, s. Photo 18
	b) B-on	-	sehr gut	Härte: 260 HV - lange Polierdauer, Gasentwicklg.
	c) BP	-	schlecht	s. Test (1) starke Gasentwicklg.
	d) AE	-	gut	Gasentwicklg.
3.) NEM-Legierungen				
3.1.) Ni-Cr-Legierungen	a) UT	ganz deutl. Korrosionsangriff, Körner scheinen in sich geseigert zu sein und werden dort angeätzt, Lochfraß, Oberflächenglanz bleibt erhalten.	gut	s. Test (1) vorhandene kleine Lunker werden nicht angegriffen!
	b) W77	Kornflächen angeätzt, es kommt zur Stufenbildung. Körner scheinen durch unterschiedl. Reflexionswinkel des Lichtes verschiedenartig gefärbt. An Aufhängevorrichtg. entwickelt sich Spaltkorrosion. Bei 200-facher Vergrößerg.: kleinster Lochfraß.	sehr gut	schon nach kurzer Zeit (3d Immersion) Korrosionsangriff s. auch Test (1)

Legiergs.-gruppen	Legierungs.-namen	Ergebnis (visuell + mikroskop.)	Politur	Sonstiges
	c) np 2	Korngrenzen + Kornflächen (Korn in sich geseigert) angeätzt; gleichmäßig über Oberfläche hinweg Materialverlust = gleichmäßiger Flächenabtrag	gut	sehr große Körner
	d) W 88	feiner Belag aus Korrosionsprodukten über gesamte Oberfläche (s. Photo 38), an einigen wenigen Stellen Körner + Korngrenzen angeätzt; deutl. besser als Wiron 77	gut	weicher als W 77 -
	e) Eli	-	gut	lange Polierzeiten (s. Test (1)
	f) RP	-	sehr gut	nach Keramikbrand grünlich gefärbt, harte Legierung
3.2.) Co-Cr-Mo-Legierung	a) Wium	-	sehr gut	-
	b) Wb	-	gut	-
	c) 1405	-	sehr gut	-
II Nichtaufbrennlegierungen				
4.) hochgoldhaltige Au>70 %	a) Oh	-	gut	relativ weiche
	b) DM	-	gut	sehr weiche Legierung
	c) MF	-	schlecht	sehr weiche Legierung
	d) Mn	-	gut	weich, s. o.

Legiergs.-gruppen	Legierungs.-namen	Ergebnis (visuell + mikroskop.)	Politur	Sonstiges
5.) gold-reduzierte	a) NF	-	gut	Cu-frei
	b) G 2	-	gut	Gasentwicklung
	c) StG	-	gut	Gasentwicklung
	d) Pont	-	schlecht	sehr hoher Ag-Anteil
	e) KF	-	gut	-
	f) SG	-	gut	-
	g) AM	trotz vieler Polierspuren: -	schlecht	s. Test (1)
5.1.) Pd-haltige				
5.1.1.) Pd-Gehalt ca. 25 - 40 %	a) PM	geringster Korrosionsangriff in Lunkerlumen?	schlecht	extrem hoher Ag-Anteil Gasentwicklung

3.4.4. Die Meßdaten aus dem Reflexionstest sind in Tabelle 7 dargestellt. Bei manchen Legierungen nimmt das Helligkeitsverhältnis vom Meßkopf abgestrahlten Licht zu dem von der Probe reflektierten Licht sogar zu, meistens jedoch ab (Eine Übersicht über das Helligkeitsverhältnis vor und nach dem möglichen Korrosionsangriff der verschiedenen Legierungen zeigen die Balkendiagramme: Abb. 14 - 22, wobei (1) = erster Probenkörper einer Legierung, (2) = entsprechend zweiter Probenkörper.

Die Standardabweichungen sind so gering, daß sie nicht eingezeichnet wurden.) Abb. 23 - 25 zeigen das Helligkeitsverhältnis vor und nach der Korrosion eines Legierungstyps als Mittelwert beider Proben (1) + (2) in abgestufter Reihenfolge aller Legierungen in Prozent.) Schließlich wurde bei dem Test auch eine Farbortveränderung auf der CIE (xy) Farbtafel registriert. Tabelle 8 faßt die Auffälligsten zusammen.

(Tabelle 7

Reflexionstest (Bezugssystem Yxy CIE)

(die aufgelisteten Werte sind als Mittelwerte aus 6 Meßdaten ermittelt worden, die Standardabweichung nur so gering, daß sie nicht berücksichtigt wurde)

$$\text{Helligkeitsverhältnis} = \frac{\text{von Meßkopf abgestrahltes Licht}}{\text{von Probe reflektierten Licht}}$$

v.K. = vor Korrosionsangriff
n.K. = nach einem möglichen Korrosionsangriff)

eg.-Gr. r.	Leg.-namen (Abk.)	Helligkeitsverhältnis y in % v.k.	n.k.	$\Delta\bar{Y}$	$\frac{\Delta Y(1)+\Delta Y(2)}{2}$	Farbort (Farbton, Farbsättigung auf CIE (x, y) $\bar{x}$ v.k.	n.k.	$\bar{y}$ v.k.	n.k.	$\Delta\bar{x}$	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta x(1)+\Delta x(2)}{2}$	$\frac{\Delta y(1)+\Delta y(2)}{2}$
.)	a) 04 (1)	34,24	26,12	-8,123	- 7,3583	.350	.350	.352	.330	0	.022	.010	.0225
	04 (2)	32,91	26,32	-6,593		.350	.330	.352	.329	.020	.023		
	b) Du (1)	28,05	28,886	0,836	1,499	.330	.331	.328	.330	.001	.002	.001	.0015
	Du (2)	26,2667	28,43	2,1633		.331	.330	.330	.331	.001	.001		
	c) NH (1)	28,8	30,27	2,22	1,79	.331	.345	.331	.351	.014	.020	.012	.0175
	NH (2)	28,27	29,63	1,36		.331	.341	.330	.345	.010	.015		
.)	a) Ck (1)	26,44	29,02	2,588	2,85	.329	.338	.327	.340	.009	.013	.0095	.013
	Ck (2)	29,41	32,53	3,12		.336	.346	.331	.344	.010	.013		
	b) Db (1)	25,42	29,70	4,28	3,66	.330	.325	.329	.325	-.005	-.004	-.003	-.003
	Db (2)	26,73	29,77	3,04		.326	.325	.326	.324	-.001	-.002		
	c) D4 (1)	24,03	27,57	3,54	3,35	.334	.328	.333	.328	-.006	-.005	-.015	-.004
	D4 (2)	24,38	27,54	3,16		.333	.336	.332	.329	.003	-.003		
	d) Hb (1)	23,65	27,68	4,03	3,66	.332	.326	.331	.332	-.006	.001	-.0035	.0015

Leg.-Gr. Nr.	Leg.-namen (Abk.)	Helligkeitsverhältnis y in % v.k.	n.k.	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta y(1)+\Delta y(2)}{2}$	Farbort (Farbton, Farbsättigung auf CIE (x, y) $\bar{x}$ v.k.	n.k.	$\bar{y}$ v.k.	n.k.	$\Delta\bar{x}$	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta x(1)+\Delta y(2)}{2}$	$\frac{\Delta y(1)+\Delta y(2)}{2}$
	e) HG (1)	27,43	27,57	.138	1,1	.328	.328	.330	.328	0	-.002	.0025	.0015
	HG (2)	26,42	28,6	2,18		.327	.332	.329	.334	.005	.005		
	f) BR (1)	34,43	25,53	-8,89	-6,77	.324	.329	.330	.328	-.005	-.002	-.003	-.0035
	BR (2)	30,7	26,07	-4,63		.330	.329	.332	.327	-.001	-.005		
2.1.1.	a) P4 (1)	24,52	29,34	4,83	4,17	.331	.325	.330	.328	.004	-.002	.0005	-.0025
	P4 (2)	26,25	29,76	3,51		.328	.325	.328	.325	-.003	-.003		
2.1.2.	a) SF (1)	26,88	29,4	2,517	2,05	.330	.351	.333	.361	.021	.028	.0245	.026
	SF (2)	28,07	29,65	1,583		.328	.356	.329	.353	.028	.024		
	b) B-on (1)	27,75	31,15	3,4	2,73	.327	.324	.326	.323	-.003	-.003	-.002	-.003
	B-on (2)	28,32	30,38	2,06		.326	.325	.332	.329	-.001	-.003		
	c) AE (1)	32,76	26,9	-5,86	-5,84	.334	.330	.331	.329	-.004	-.002	-.0045	-.003
	AE (2)	31,92	26,1	-5,82		.335	.330	.333	.329	-.005	-.004		
	d) BP (1)	25,78	24,52	-1,26	-1,15	.337	.332	.343	.331	-.005	-.012	-.003	-.0085
	BP (2)	29,22	27,17	-1,05		.331	.330	.335	.330	-.001	-.005		
3.1.	a) UT (1)	30,68	33,8	3,12	2,82	.319	.323	.320	.331	.004	.011	.009	.0205
	UT (2)	29,93	32,45	2,52		.321	.345	.324	.354	.014	.030		
	b) W77 (1)	29,08	40,1	11,02	12,02	.325	.348	.325	.351	.023	.026	.0205	.0225
	WZZ (2)	30,38	43,41	13,03		.324	.342	.326	.345	.018	.019		
	c) UP2 (1)	31,78	42,27	10,48	10,65	.324	.339	.326	.336	.015	.010	.020	.0135
	UP2 (2)	32,65	43,47	10,82		.321	.346	.323	.340	.025	.017		
	d) W88 (1)	33,35	37,05	3,7	6,318	.319	.337	.321	.341	.018	.020	.0195	.023
	W88 (2)	31,48	43,41	8,93		.319	.350	.320	.346	.021	.026		

Leg.-Gr. Nr.	Leg.-namen (Abk.)	Helligkeitsverhältnis y in % v.k.	n.k.	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta Y(1)+\Delta Y(2)}{2}$	Farbort (Farbton, Farbsättigung auf CIE (x, y) $\bar{x}$ v.k.	n.k.	$\bar{y}$ v.k.	n.k.	$\Delta\bar{x}$	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta x(1)+\Delta y(2)}{2}$	$\frac{\Delta y(1)+\Delta y(2)}{2}$
	e) Eli (1)	33,83	36,9	3,52	5,02	.318	.336	.319	.331	.018	.012	.021	.015
	Eli (2)	39,78	46,3	6,52		.318	.342	.322	.341	.024	.019		
	f) RP (1)	33,48	31,73	-1,74	-1,97	.318	.318	.319	.319	0	0	0	-.004
	RP (2)	33,81	31,62	-2,19		.318	.318	.321	.319	0	-.002		
3.2.	a) Wium (1)	32,8	38,03	5,23	4,49	.318	.351	.319	.361	.033	.042	.0335	.0415
	Wium (2)	30,0	33,76	3,76		.317	.349	.318	.359	.032	.041		
	b) Wb (1)	36,9	32,23	-4,67	-3,79	.342	.318	.344	.319	-.024	-.025	-.0325	-.0345
	Wb (2)	35,6	32,68	-2,92		.359	.318	.363	.319	-.041	-.044		
	c) 1405 (1)	35,47	34,22	-1,25	-1,56	.318	.318	.319	.320	0	.001	.001	.0015
	1405 (2)	35,63	33,76	-1,86		.318	.320	.319	.321	.002	.002		
4.	a) Oh (1)	30,5	31,98	1,48	1,12	.358	.356	.353	.366	-.002	.013	.0035	.0135
	Oh (2)	31,58	32,33	0,75		.352	.361	.350	.374	.009	.014		
	b) DM (1)	30,0	34,48	4,48	4,07	.358	.361	.354	.361	.003	.007	.004	.007
	DM (2)	29,12	32,78	3,66		.360	.365	.355	.362	.005	.007		
	c) MF (1)	29,2	33,82	4,62	3,92	.334	.345	.333	.346	.001	.013	-.0005	.0115
	MF (2)	27,87	31,09	3,22		.340	.338	.337	.345	-.002	.008		
	d) Mn (1)	32,2	40,0	7,8	5,42	.362	.356	.355	.349	-.006	-.006	-.0025	0
	Mn (2)	34,12	37,15	3,03		.355	.356	.350	.356	.001	.006		
5.	a) NF (1)	31,33	33,57	2,24	1,65	.349	.348	.351	.352	-.001	.001	0	.003
	NF (2)	33,18	34,24	1,06		.342	.343	.345	.350	.001	.005		
	b) G2 (1)	30,53	35,8	5,27	5,15	.350	.342	.351	.352	-.008	.001	-.000	-.002
	G2 (2)	33,12	38,2	5,03		.349	.330	.351	.346	.010	.005		

Leg.-Gr. Nr.	Leg.-namen (Abk.)	Helligkeitsverhältnis y in % v.k.	n.k.	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta Y(1)+\Delta Y(2)}{2}$	Farbort (Farbton, Farbsättigung auf CIE (x, y) $\bar{x}$ v.k.	n.k.	$\bar{y}$ v.k.	n.k.	$\Delta\bar{x}$	$\Delta\bar{y}$	$\frac{\Delta x(1)+\Delta y(2)}{2}$	$\frac{\Delta y(1)+\Delta y(2)}{2}$
	c) StG (1)	31,85	34,37	2,52	2,83	.348	.348	.348	.350	0	.002	0	.002
	StG (2)	30,02	33,12	3,15		.347	.347	.346	.348	0	.002		
	d) Pont (1)	40,38	36,3	-4,086	-3,538	.337	.341	.343	.344	.004	.001	.004	.001
	Pont (2)	41,0	38,01	-2,99		.338	.342	.340	.341	.004	.001		
	e) KF (1)	30,75	34,7	3,95	5,72	.346	.337	.347	.342	-.009	-.005	-.0075	-.005
	KF (2)	29,02	36,5	7,5		.346	.340	.349	.344	-.006	-.005		
	f) SG (1)	30,83	32,47	1,64	1,76	.345	.338	.344	.339	-.007	-.005	-.0065	-.001
	SG (2)	30,08	31,96	1,88		.345	.339	.343	.346	-.006	.003		
	g) AM (1)	32,55	35,4	2,85	4,76	.350	.351	.351	.367	.001	.016	.0015	.0145
	AM (2)	28,1	34,78	6,68		.349	.351	.350	.363	.002	.013		
5.1.1	a) PM (1)	27,92	31,14	3,22	2,89	.333	.330	.330	.330	.003	0	.003	.0015
	PM (2)	28,28	30,83	2,55		.332	.335	.330	.333	.003	.003		

Abb. 14

Reflexionstest
vor/nach Immersion

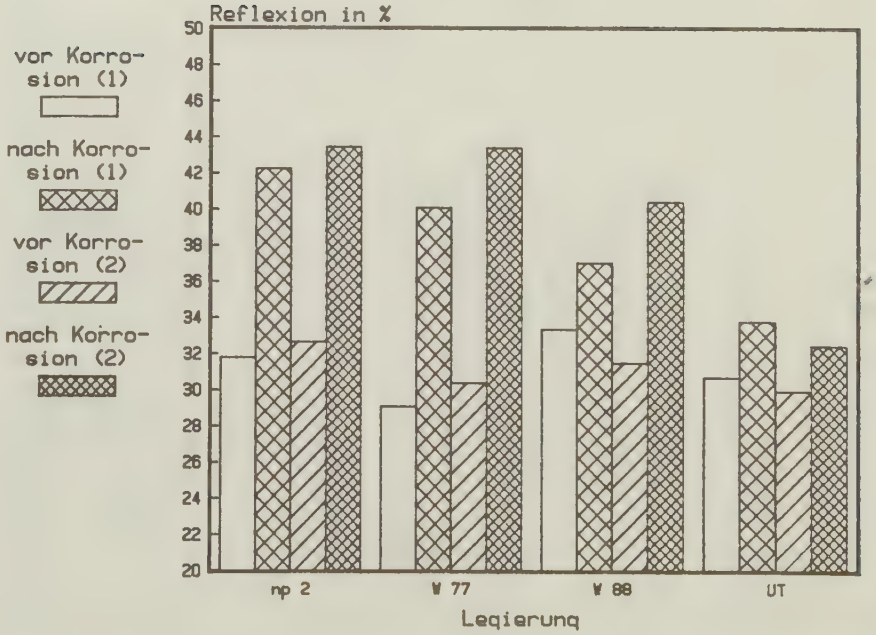


Abb. 15

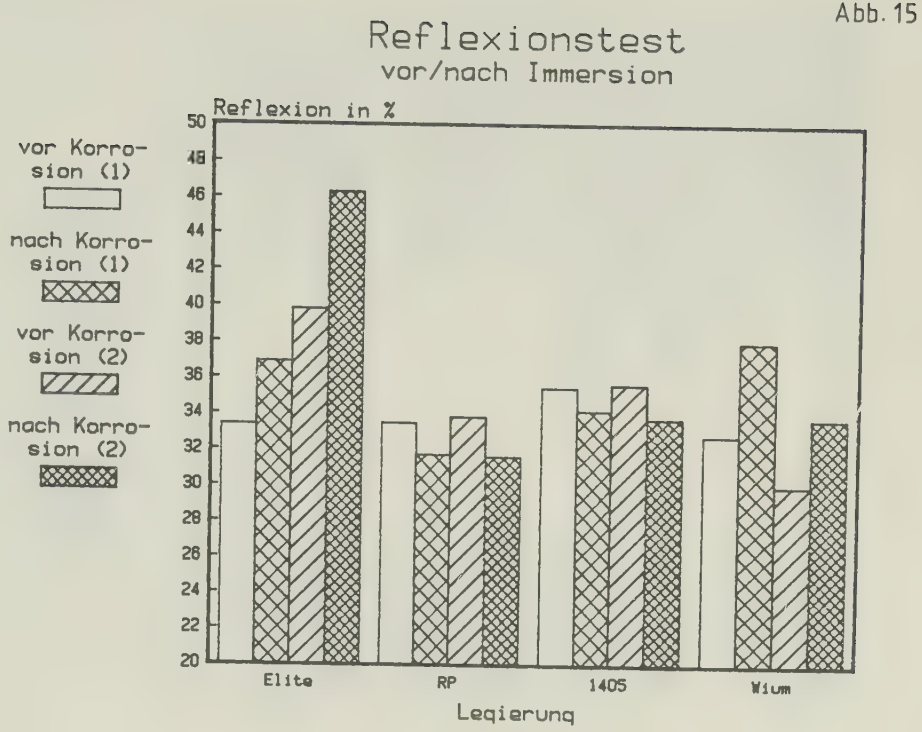

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
vor Korrosion (1)
nach Korrosion (1)
vor Korrosion (2)
nach Korrosion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
Elite
RP
1405
Wium
Legierung

Abb. 16

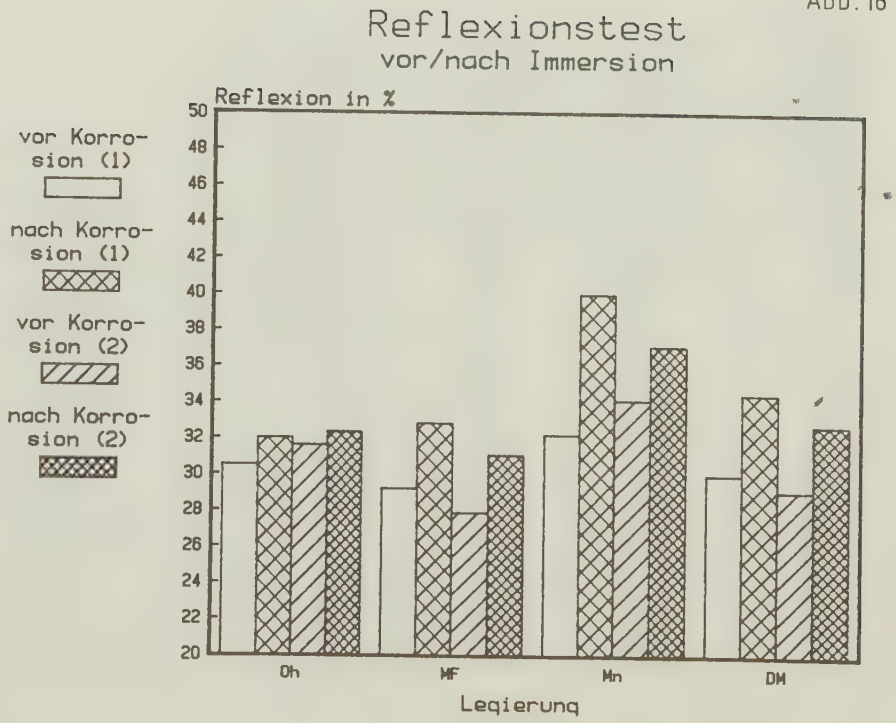

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
vor Korrosion (1)
nach Korrosion (1)
vor Korrosion (2)
nach Korrosion (2)
Oh
MF
Mn
DM
Legierung

Abb.17

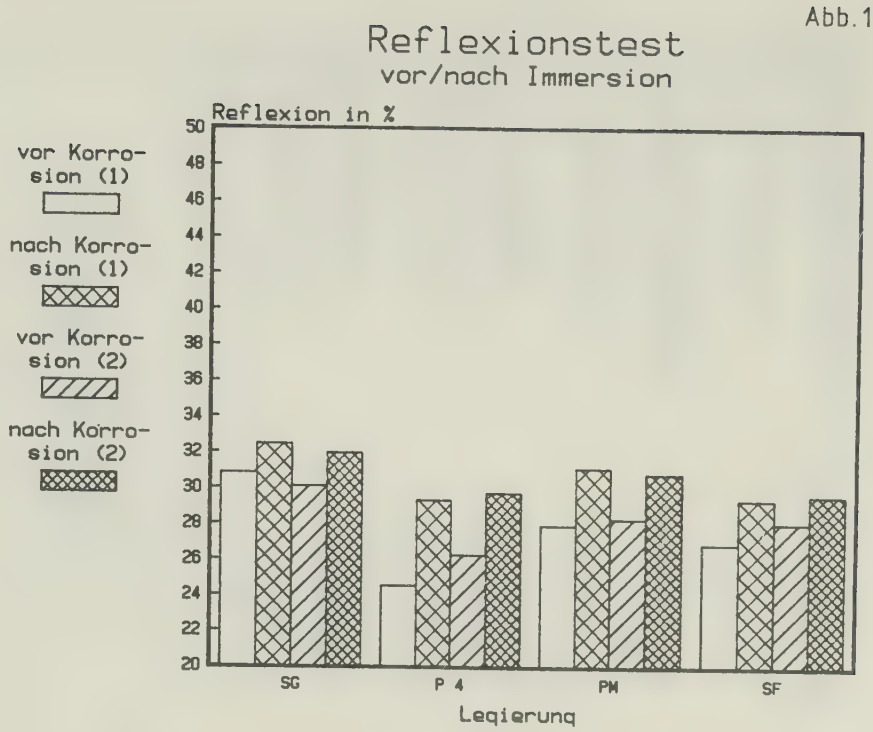

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
vor Korrosion (1)
nach Korrosion (1)
vor Korrosion (2)
nach Korrosion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
SG
P 4
PM
SF
Legierung

Abb.18

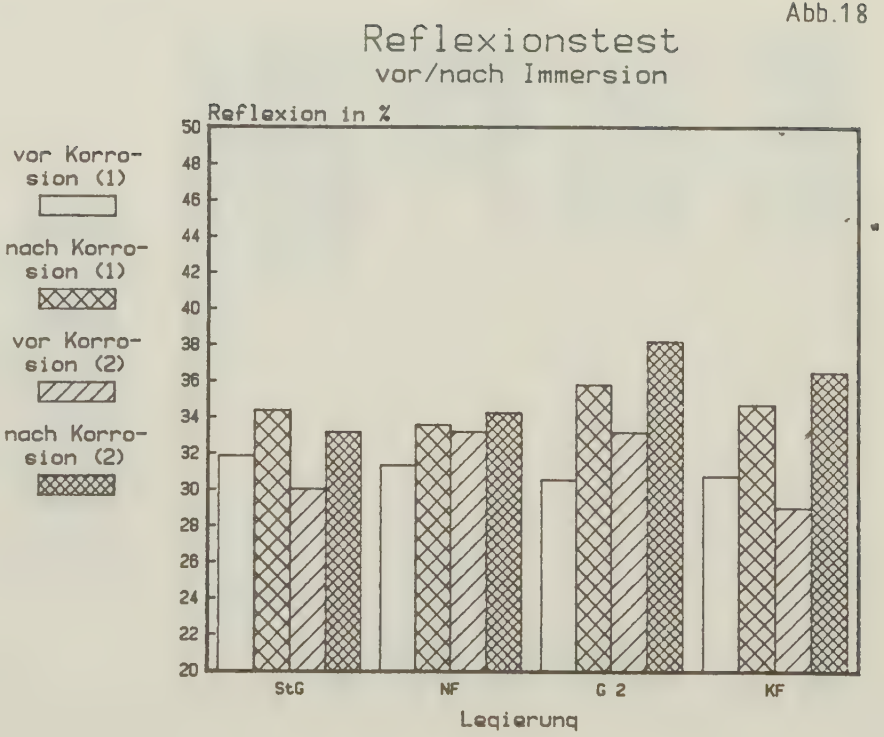

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
vor Korro-
sion (1)
nach Korro-
sion (1)
vor Korro-
sion (2)
nach Korro-
sion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
StG
NF
G 2
KF
Legierung

Abb.19

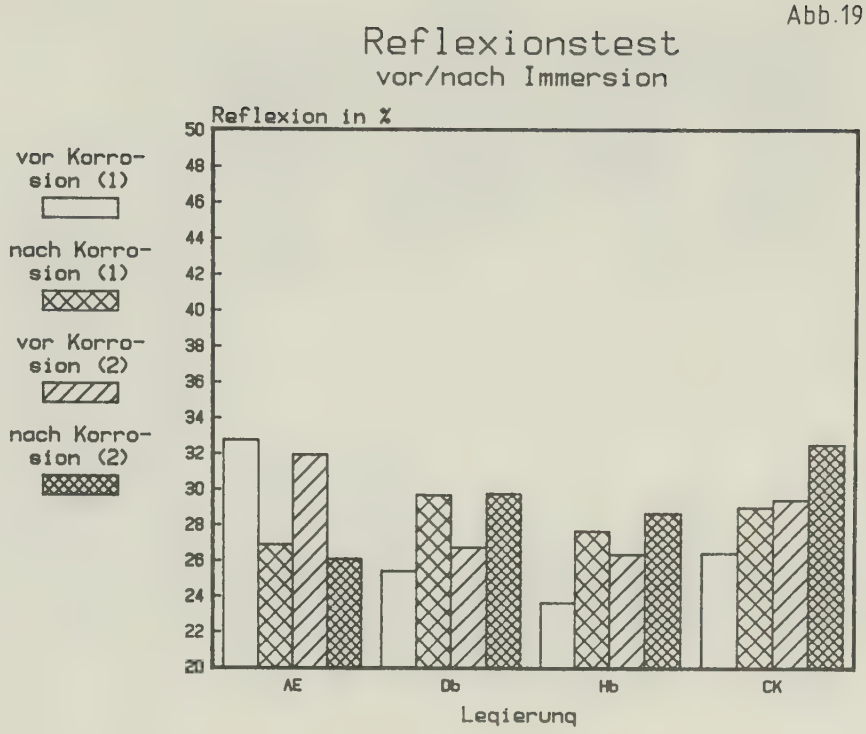

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
vor Korro-
sion (1)
nach Korro-
sion (1)
vor Korro-
sion (2)
nach Korro-
sion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
AE
Db
Hb
CK
Legierung

Abb. 20

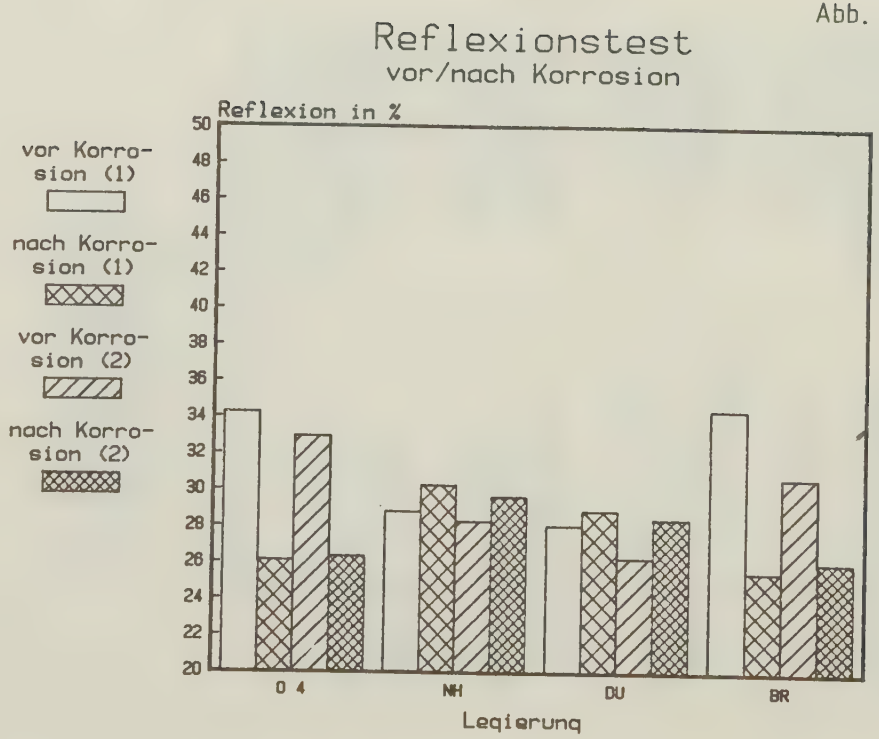

Reflexionstest
vor/nach Korrosion
Reflexion in %
vor Korro-
sion (1)
nach Korro-
sion (1)
vor Korro-
sion (2)
nach Korro-
sion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
0 4
NH
DU
BR
Legierung

Abb. 21

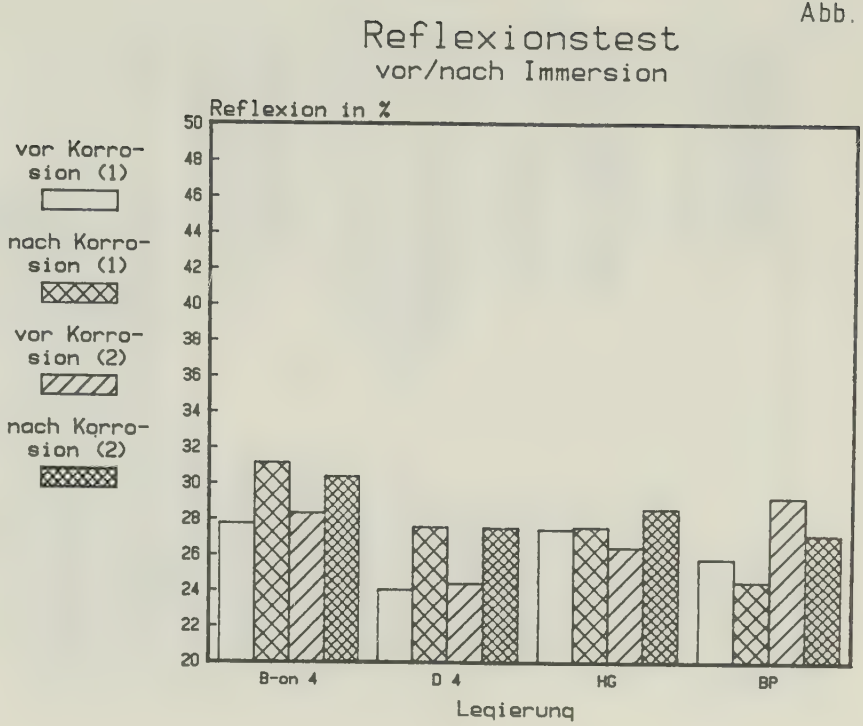

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
vor Korrosion (1)
nach Korrosion (1)
vor Korrosion (2)
nach Korrosion (2)
B-on 4
D 4
HG
BP
Legierung

Abb. 22

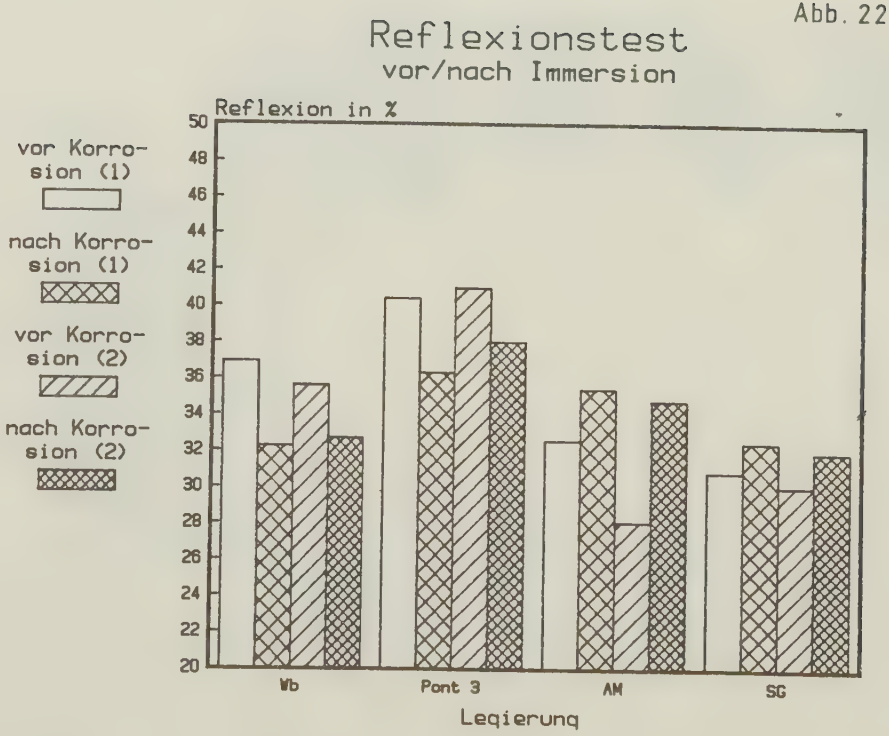

Reflexionstest
vor/nach Immersion
Reflexion in %
vor Korrosion (1)
nach Korrosion (1)
vor Korrosion (2)
nach Korrosion (2)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
Wb
Pont 3
AM
SG
Legierung

Abb. 23

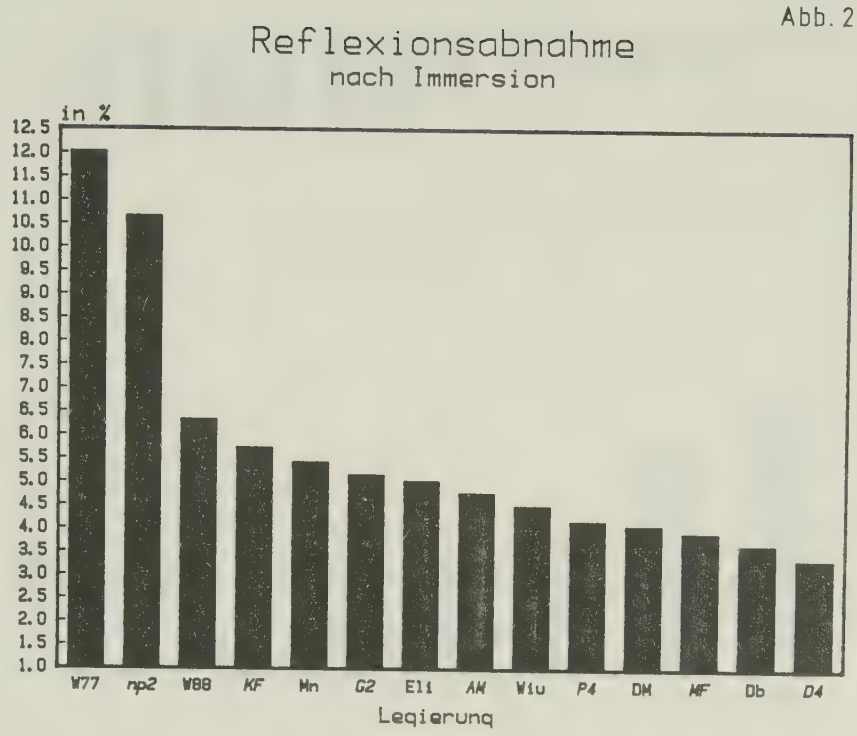

Reflexionsabnahme
nach Immersion
in %
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
W77
np2
W88
KF
Mn
G2
Ell
AM
Wiu
P4
DM
MF
Db
D4
Leqierunq

Abb. 24

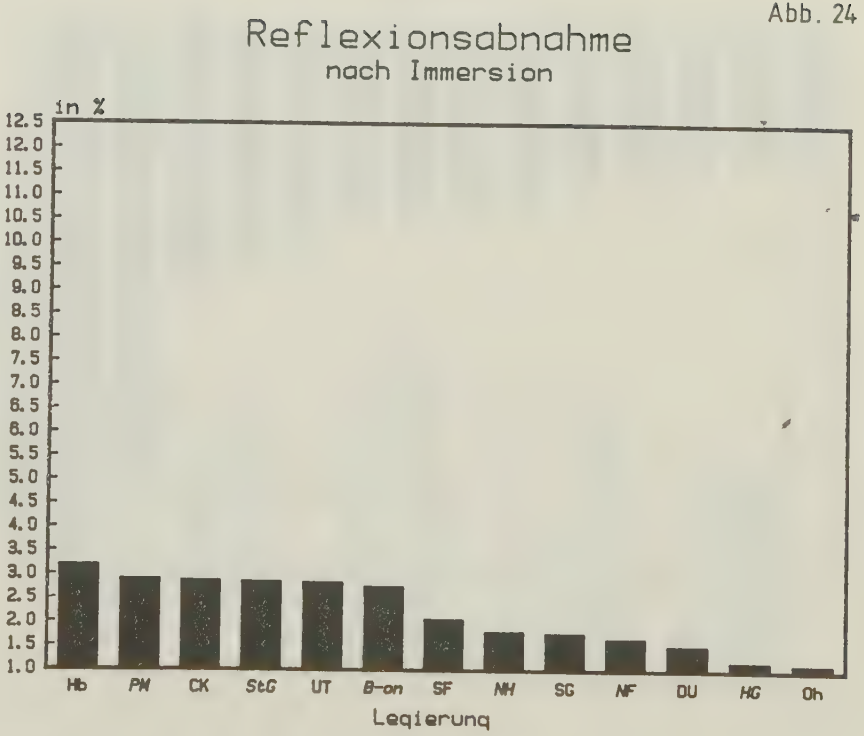

Reflexionsabnahme
nach Immersion
in %
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
Hb
PW
CK
StG
UT
B-on
SF
NH
SG
NF
DU
HG
Oh
Legierung

Abb. 25

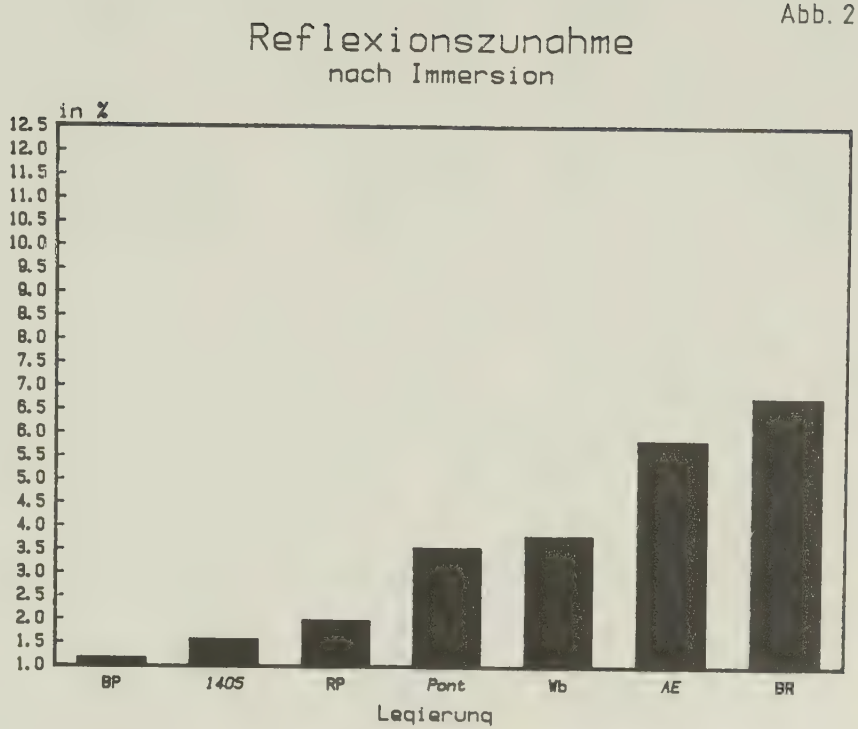

Reflexionszunahme
nach Immersion
in %
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
BP
1405
RP
Pont
Wb
AE
BR
Legierung

Tabelle 8

Eine deutliche Farbänderung zeigen:

Legierungs-namen	Legierungszus.-setzung in % Au + Pt-metalle	Au	Ag	NEM	Farbänderg. (CIE(x,y) Farbtafel)	Reflexions-test ?
1. O 4	94,8	74,5	1,7	3,5	deutlich	+
2. NH	96,4	77,3	1,3	2,3	deutlich	-
3. Ck	80,0	53,0	16,0	?	+	(+)
4. AM	60,0	54,0	?	?	+	+
5. SF	75,5	2,0	-	?	sehr groß	-
	Ni- Cr- Legierungen					
	Ni	Cr	Mo			
1. UT	80,0	11,4	2,0		+	-
2. W 77	68,0	20,0	6,0		deutlich	++
3. np 2	65,9	12,8	7,0		deutlich	+
4. W 88	67,0	21,0	9,0		deutlich	++
5. Eli	66,0	21,0	9,0		+	+
	Co- Cr- Mo- Legierungen					
	Co	Cr	Mo			
1. Wium	64,9	27,5	6,1		sehr groß	+
2. Wb					deutlich	-

4. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Test (1) + Test (2)

Bei beiden Tests fallen bei den visuellen Untersuchungen nur Ni - Cr - Legierungen auf. Bemerkenswert ist das Auftreten von Korrosionserscheinungen nach dem Keramikbrand bei np2 und Wiron 88. Auch bei dem Reflexions- und gravimetrischen Test zeigen v. a. die Legierungen der NEM-Gruppe, hier besonders wieder die Ni - Cr - Legierungen, aber auch vereinzelt Legierungen aus anderen Legierungsgruppen, eine Veränderung nach der Immersion.

Bei den pH-Messungen weisen die NEM-Legierungen dagegen die geringsten Veränderungen gegenüber anderen Legierungstypen auf, die oft ein pH-Sprung von 0,1 pH Einheiten zeigen, so v. a. diejenigen, aus der Gruppe der stark Pd-haltigen Legierungen.

5. Diskussion

5.1. Zu den visuellen Untersuchungen (1) + (2) (3.1. und 3.4.3.)

Mit deutlichen Korrosionserscheinungen fallen hier vor allem die Ni - Cr - Legierungen auf. Ultratek behält seinen Oberflächenglanz auch nach der Immersion bei, was sich auch bei dem Reflexionstest zeigt: der Reflexionsgrad verändert sich nur sehr wenig. Es sind allerdings umschriebene Bezirke stark angegriffen, und es tritt Lochfraß auf. Ludwig und Behrendorf, 1978, stellten bei Ultratek 2 Phasen, eine dunkle und eine helle fest und konnten zeigen, daß sich in der dunklen Phase v. a. leichte Elemente angesammelt hatten, also v. a. Cr, Al und etwas mehr Ni. Sie schlossen aus diesem Ergebnis induktiv, daß dort der Anteil der leichten Elemente erhöht ist, und damit diese Phase viel Be enthält (Be 1,6 %!). Da Be amphoter ist, kann es deshalb von Säuren wie auch Basen gelöst werden. Ludwig und Behrendorf wiesen darauf hin, daß die Korrosion in der dunklen Phase beginnt (besonders in stark sauren Lösungen) und daß Be in den Verbindungen BeNi, $Be_{21}Ni_{25}$ in Lösung gehen kann. Weber, 1981, konnte eine Ni-reiche dendritische Matrix von einer eutektischen Struktur durch REM-Untersuchungen unterscheiden, und fand v. a. in der eutektischen Struktur aber auch im Korn einen korrosiven Angriff (Elektrolyt: Fusayama Speichel; pH = 3,2). Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den hier gemachten. Die oben genannten umschriebenen Stellen des Korrosionsangriffs sind also die eutektischen Strukturen des Ultrateks mit einer Ansammlung der leichten Elemente Ni, Cr, Al, Be. Durch AAS-Messungen müßte nun diese Vermutung untermauert werden. Nach dem Keramikbrand ändert sich das Verhalten von Ultratek nur wenig, ein geringfügiger Anstieg im Ausmaß des Lochfraßes kann beobachtet werden, wobei jedoch weniger die bestehenden Lunker vergrößert/vertieft werden, als daß Lochneubildungen

auftreten (Verletzlichkeit der Passivierungsschicht erhöht?; vgl. auch Weber, 1980, der zusätzliche Ausscheidungen nach den normalen Keramikbränden feststellen konnte, sowie die Photos 25-30).

Dieses typische Korrosionsverhalten und die Angreifbarkeit im Bereich der eutektischen Phase könnte durch den geringen Gehalt an Cr und Mo erklärt werden (Cr : 11,4 % + Mo : 2,0 % = 13,4 %). Nach Meyer, 1977, erhöhen die Elemente Mn und Co den Passivierungsbereich und den Widerstand von Ni - Cr - Legierungen gegen Lochfraß. So zeigt Wiron 77 mit einem hohen Cr (20 %) und Mo (6,0 %) Gehalt kaum einen Lochfraß (erst bei 200-facher Vergrößerung). Dagegen wird bei diesem Legierungstyp die Matrix von dem Elektrolyten angegriffen. Wiron 77 hat nach Weber, 1981, eine ganz ähnliche Metallstruktur wie Ultratek. Hier wird die Ni-reiche dendritische Matrix besonders angegriffen, während die eutektische Struktur widerstandsfähiger zu sein scheint. Der gebildete Passivierungsfilm ist wahrscheinlich nicht sehr stabil, und wird schnell durch H^+ und Cl^--Ionen zerstört (Cl^- und H^+ adsorbieren an die Metalloberfläche und durchbrechen somit den Passivierungsfilm (Fontana und Greene, 1967), wie auch die erhöhte Anfälligkeit für die Spaltkorrosion (s. Photo 31) zeigt.

Zwei weitere Ni - Cr - Legierungen weisen Korrosionserscheinungen auf, aber erst nach dem durchgeführten Keramikbrand: nämlich Wiron 88 und np2. Dies läßt vermuten, daß es zu einer Zunahme der Ausscheidungen während des Glühvorganges kommt (vgl. Photos 35-40).

Np2 hat sehr große Körner. Der Korrosionsangriff innerhalb und an den Korngrenzen weist darauf hin, daß das Korn in sich geseigert ist, d. h. im Korn selbst sind Bereiche

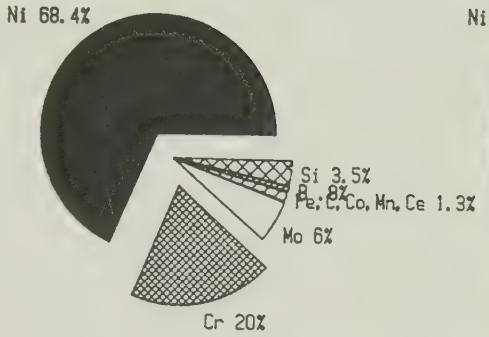
unterschiedlichster Zusammensetzung durch die Glühvorgänge entstanden (evtl. durch eine hohe lokale [Fe] / [Ga] durch Bildung von Fe/Ga-Oxyden oder durch den relativ geringen Si- und Mn-Anteil, der nach Meyer, 1977, den "Oxydationswiderstand" der Legierung bei hohen Temperaturen erhöht). Die Zusammensetzungen von np2 und Wirom 77 zeigt die Abb. 26. Der gebildete Film aus Korrosionsprodukten nach der Immersion auf den geglühten Prüfkörpern der Legierung, Wiron 88 scheint dagegen die korrosiven Prozesse eher aufzuhalten. Dieser Film ist auch sehr stabil und läßt sich selbst nach 5-minütigem Ultraschallbad nur sehr bruchstückhaft lösen, und folglich weist diese Legierung auch geringe Anätzungen von Körnern und Korngrenzen auf. Entscheidend dafür ist möglicherweise der erhöhte Cr und Mo-Anteil dieser Legierung gegenüber Wiron 77. Zusätzliche Ausscheidungen in den Körnern und an den Korngrenzen durch den Keramikbrand scheinen geringfügig zu sein. Elite dagegen zeigt bei diesem Test keinen lokalisierten Korrosionsangriff. Das könnte wiederum auf den hohen Mo-Anteil von 8,5 % und v. a. den hohen Nb-Anteil zurückgeführt werden, welcher nach Kaesche, 1979, die Bildung von Cr-Carbiden an den Korngrenzen verhindert (s. auch Abb. 9 interkristalline Korrosion). In diesem Test unauffällig bleibt auch die Ni - Cr - Legierung Resistal P (Zusammensetzung leider nicht bekannt).

Ganz anders verhalten sich die Co - Cr - Mo - Legierungen. Daß kein lokalisierter Angriff erfolgt, liegt an dem hohen Durchbruchspotential in einer 0,1 $mol/_{l}$ NaCl-Lösung, das die Co - Cr - Mo - Legierungen in einem solchen Medium aufweisen (Hoar und Mears, 1966). (Auch Meyer, 1977, wies darauf hin, daß die Ionen HCO_3^-, Cl^-, SCN^- die Passivitätsspanne dieser Legierungsgruppe nur wenig verkürzen).

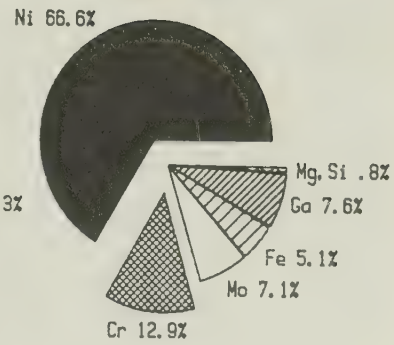
Abb. 26

Zusammensetzung W77 np 2

in %



in %



So verhalten sich die drei hier getesteten Legierungen dieses Typs deutlich korrosionsbeständiger in diesem speziellen Elektrolyten und bei diesen Versuchsbedingungen als die Ni - Cr - Legierungen (mit Ausnahmen s. o.!), deren Durchbruchspotentiale in Cl^--haltigen Elektrolyten relativ niedrig sind (Hoar und Mears, 1966).

Für die Au-reichen und Au-reduzierten Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen gilt: Einige potentiokinetischen/potentiostatischen/Potential/Zeit-Messungen nach Brugirard et al., 1973; Gaur und Schmid, 1970; Heumann und Penesar, 1965; Meyer und Nally, 1974; Hilleret al., 1982, weisen auf eine erhöhte Angreifbarkeit auch von Au und Au-Legierungen in Cl^- und H^+-haltigen Elektrolyten hin, wobei möglicherweise das typische elektrochemische Verhalten einer solchen Legierung von dem Anteil an unedlen Bestandteilen abhängt (Brugirard et al., 1973), v. a. bei einem Potential $E \leq E$ Durchbruchspotential, da hier sog. aktive Peaks auftreten. Gaur und Schmid, 1970, und Heumann und Penesar, 1965 postulieren eine Adsorption von CI^--Ionen an die Metalloberfläche. Dies bedeutet dann eine Aufhebung der gebildeten Passivierungsschicht und zwar durch die Bildung von $HAuCl_4$, welches dann in den stabilen $AuCl_4^-$-Komplex und H^+ zerfällt (Diese Prozesse finden jedoch nur bei hohen Potentialen statt). Auch bei den edelmetallreduzierten Legierungen stellten Sarkar et al., 1979, eine verminderte Korrosionsresistenz der Legierungen mit einem Au + Pt-Gehalt von 65 % $\geq$ Au + Pt $\geq$ 45 % in einer 1 % NaCI-Lösung durch Polarisationsmessungen fest. Bei potentiostatischen Messungen während 4 Stunden, bei einem Potential von + 200 mV wiesen mikroskopische Untersuchungen darauf hin, daß Legierungen mit einem Gehalt von Au + Pt von weniger als 53 % in Ag-reichen Mikroausseigerungen und in Cu-Ausscheidungen ein, wenn auch geringen korrosiven Prozeß zeigen. Ein bei diesem Versuch ebenfalls durchgeführter Keramikbrand verminderte die Resistenz die-

ser Legierung gegenüber diesem Medium anscheinend nicht. Auch Popp et al., beobachteten ein elektrochemisches Verhalten dieser Legierungen in Abhängigkeit von vorhandenen Cl^--Ionen im Elektrolyten. Die Pd-reichen Legierungen wiederum scheinen nach Hiller et al., 1982, Sperner, 1982, ein ähnliches Verhalten wie die goldreichen in Cl^--haltigen Elektrolyten aufzuweisen. So sollten nach Hiller et al. die Metalle der Pt-Gruppe Gold bezüglich des Durchbruchspotentials, also in Bezug auf das Korrosionsverhalten, ersetzen können. Dies kann nun durch den hier durchgeführten Versuch bestätigt werden. Auf keiner der Ag - Pd, Pd-reichen, Au - Pd - Legierungsproben ist ein lokalisierter Angriff festzustellen. Auch die Au-reichen und Au-reduzierten Legierungen sind in Übereinstimmung mit Tucillo und Nielsen, 1971; Swartz und Philips, 1958; Burse et al., 1972 in diesem Elektrolyten unauffällig. Auch nach dem simulierten Keramikbrand, der durchgeführt wurde um eine bessere Differenzierung des Korrosionsverhaltens der Aufbrennlegierung zu erhalten, (und zwar v. a. bei den Au-reichen, Au-reduzierten und bei den Pd-Legierungen) kann kein lokalisierter Angriff festgestellt werden. Prinzipiell sind nach Sarkar et al., 1979, bei einer solchen Behandlung Diffusionsvorgänge in den Legierungen zu erwarten, so z. B. Homogenisierungs- oder aber auch Ausscheidungsvorgänge (auch beides), die zu einer Umgestaltung der Mikrostruktur führen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß es nicht oder nur in geringem Ausmaß (nur mit Polarisationsmessungen s. o. nachweisbar) zu solchen Prozessen kommt, die die Korrosionsresistenz herabsetzen.

Die visuelle Untersuchung nach der Immersion der Proben in einer 0,1 n Laktat- und NaCl-Lösung läßt somit eine Unterscheidung der Ni - Cr - Legierungen bezüglich ihres Korrosionsverhaltens zu. Ein zusätzlich durchgeführter Keramikbrand mit anschließender Immersion, scheint besonders bei dieser

Legierungsgruppe sinnvoll. Die Co - Cr - Mo - Legierungen beweisen hier ihre gute Korrosionsbeständigkeit, eine Unterscheidung der hier verwendeten Probekörper war nicht möglich. Polarisationsmessungen lassen eine Differenzierung zu. Da Co als Co^{3+}-Ion außerdem ein guter Komplexbildner ist, wäre eine Immersion in einer Ammoniak-Lösung evtl. aufschlußreich (die Komplexzerfallstandarte Pk_k von $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ beträgt 35,1!). Die mikroskopischen Untersuchungen bei den edelmetallhaltigen Legierungen (Au-reich, Au-reduziert, Pd-haltig) weisen daraufhin, daß synthetische Speichellösungen, die frei von S^{2-}, CN^- und SCN^- Ionen sind, bei reiner Immersion keine Unterscheidung zulassen (s. auch Swartz und Philips, 1958; Meyer, 1974).

Vorschläge zur besseren Differenzierung dieser Legierungstypen bezüglich des Korrosionsverhaltens sind:

1.) Tucillo und Nielsen, 1971; Burse et al., 1972; Swartz und Philips, 1958 schlagen die Verwendung von sulfidhaltigen Lösungen vor. Die Angaben schwanken zwischen 0,5 bis 5 % einer Na_2S-Lösung als optimale Konzentration, um eine menr oder weniger starke "Verfärbung" auf der Legierungsoberfläche hervorzurufen.

(Wichtig dabei ist die Beachtung des Gleichgewichts:
$S^{2-} \underset{+\,OH^-}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} HS^- \underset{+\,OH^-}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} H_2S$ H_2S ist flüchtig.

Folglich sollten solche Lösungen durch den Zusatz einer Base bei pH > 9,1 gehalten werden, dann liegen nur noch die Formen HS^- und S^{2-} vor.

2.) Auch potentiokinetische und potentiostatische Messungen in solchen Elektrolyten lassen eine Differenzierung dieser Legierungstypen zu (Meyer, 1977).

3.) Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von Lösungen, die Liganden für Au, Ag u. a. Metalle dieser Legierungsgruppe enthalten, so wie CN^- oder SCN^--Ionen. So kann es nach Weikart, 1960, zur Auflösung von Au-Legierungen durch Bildung von $[Au\ (CN)_2]^-$ und $[Au\ (SCN)_2]^-$-Komplexen kommen.

Wichtig für diese Auflösungsvorgänge ist das Vorhandensein von Oxydationsmitteln, also z. B. O_2. Die auch von Monien, 1963, 1965 durchgeführten Versuche in CN^- und SCN^- haltigen Lösungen sprechen für einen Einsatz dieser Ionen in solchen Immersionslösungen.

4.) Stegemann, 1956, weist daraufhin, daß bei Edelmetallegierungen eine Korrosion dann zu erwarten ist, wenn diese durch einen Bearbeitungsprozeß inhomogen geworden sind oder wenn sich stabile Belüftungselemente ausbilden können. So scheint auch hier (vgl. Ni - Cr - Legierungen) die Belüftung eine Rolle zu spielen, und damit sollten simulierte Spaltkorrosionsbedingungen zur Unterscheidung dieser Legierungen herangezogen werden.

Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und damit eines kathodischen Prozesses könnte auch durch das Vorhandensein von zusätzlichen Oxidationsmitteln erreicht werden, wie z. B. $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- etc.

Für eine genauere Analyse des Korrosionsangriffs, auch bezüglich der Metallstruktur der Legierung, sollte eine mikroskopische Betrachtung der Probe vor und nach der Immersion an einer bestimmten Stelle bei mindestens 200-facher Vergrößerung erfolgen, dabei wäre besonders die Entwicklung der etwaigen Korrosionserscheinungen im Verlauf des Versuchs zu beachten. Ein Dokumentieren des Zustandes einer bestimmten markierten Stelle (fotogra-

phisch z. B.) nach festgelegten Zeitintervallen könnte eine solche Entwicklung aufzeigen, und v. a. über die Initialphase der Korrosion einer bestimmten Legierung Aufschluß geben.

5.2. Zu dem gravimetrischen Test (2) (3.4.1.)

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt, daß die Probekörper eines Legierungstyps nicht gleichartig reagieren. Es kommt innerhalb gewisser Grenzen zu deutlichen Unterschieden in der Massendifferenz beider Proben, und die Vermutung liegt nahe, daß hier die Oberflächenbeschaffenheit nach der Politur der Legierungen eine große Rolle spielt; wie: Polierstreifen, oberflächliche Lunker, schlecht polierte Ecken und Kanten usw.

Neben Massenabnahme, die auf einen Flächenabtrag oder lokalisierten Angriff (z. B. Lunkerbildung, Spaltkorrosion usw.) hinweisen, kommen aber auch bei einigen Proben deutliche Massenzunahmen vor. Diese könnten eine Deckschichtbildung aus Oxydationsprodukten und/oder Ionen des Elektrolyten bedeuten. Dieser gebildete Film wiederum kann durchlässig oder undurchlässig für eine / die Legierungskomponente(n) sein. Ist sie undurchlässig, besteht erhöhte Korrosionsresistenz.

Problematisch ist aber auch die Aussage, es hat kein Korrosionsangriff stattgefunden, da kein Massenabtrag erfolgt ist. Es könnte sich eine aus Korrosionsprodukten entstehende, immer dichter werdende Schicht bilden, die ein Korrosionsangriff nicht verhindert (s. o.). Eine Analyse solcher Schichten wäre durch metallographische Querschliffe mit anschließender Elektronenstrahlmikroanalyse vorzunehmen (vgl. Hiller et al., 1982).

Eine auffällige Massenabnahme ist nur bei Ag - Pd - Legierung Pallig M festzustellen, die einen extrem hohen Anteil an Au (58,5 %) hat, während der Pd-Anteil nur 27,5 % beträgt. Es kommt in dem Cl^--haltigen Elektrolyten evtl. zur Bildung von AgCl verbunden mit einem gleichmäßigen Flächenabtrag, da der Farb/Reflexionstest und die mikroskopische Untersuchung der Oberfläche keine Besonderheiten zeigen. Auch Pors-on 4 zeigt eine, wenn auch geringe Massenabnahme. Die anderen Pd-haltigen Legierungen, die Ag-frei sind, verhalten sich unauffällig mit Ausnahme der Legierung Albabond E. Diese Legierung weist sogar eine Massenzunahme verbunden mit einer deutlichen Zunahme des Reflexionsgrades auf, was für die Bildung einer gleichmäßigen Deckschicht spricht, die den Oberflächenglanz sogar verstärkt.

Die Au-haltigen, Au-reduzierten Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen verhalten sich bis auf wenige sehr ähnlich bei dem gravimetrischen Test. So zeigt zwar Degundent U, Degunbond 4 eine Massenzu- und Stabilor G eine Massenabnahme. Eine Korrelation zwischen Au/Ag/NEM/Pt + Pd-Gehalt und den auftretenden Massendifferenzen kann weder zwischen den genannten noch den anderen Legierungen dieser Legierungsgruppen festgestellt werden. Auch Monien, 1963, 1965, gibt eine verminderte Abtragung von Edelmetallegierungen selbst in CN^- und SCN^--haltigen Elektrolyten bei geringen pH an, und Stegemann, 1956, kann an Potentialmessungen aufzeigen, daß mit sinkenden pH diese Legierungen "edler" werden, und damit auch ihre Lösungstendenz gemindert wird. Bei den NEM ergibt sich ein recht einheitliches Bild:

Die Ni - Cr - Legierungen unterscheiden sich wiederum deutlich von den Co - Cr - Mo - Legierungen, die alle unauffällig sind. Die Legierungen mit den größten Massenverlusten

(np2, Wiron 77, Wiron 88) weisen mikroskopisch auch einen mehr oder minder starken gleichmässigen Flächenabtrag auf. Bei Ultratek dagegen ist der Korrosionsangriff anscheinend mehr lokal (Lochfraß). Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen, die von Harcourt et al., 1970 in einer 5 % HCl ($[H^+] > 1$ mol/l!) bei T = 37°C und NaClO-Lösung gemacht werden. Nach den genannten Autoren zeigten Legierungen mit einem Gehalt von 15 % Cr und B $\leqq$ 0,4 % sowie Si 3 % (ohne Berücksichtigung von Mo!) die größte Korrosionsresistenz, und die Co - Cr - Mo - Legierungen unterlagen in diesem Elektrolyten einem größeren Massenabtrag. Allerdings muß hierbei auf den völlig unphysiologischen pH-Wert von kleiner als 0 hingewiesen werden. Außerdem gilt folgendes Redoxgleichgewicht: $\frac{1}{2} Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H^+ + ClO^- + H_3O^+ + e^-$. Wird nun auf der rechten Seite der Gleichung die $[H^+]$ erhöht, so wird vermehrt Cl_2 unter e^--Verbrauch gebildet und Cl_2 ist erneut ein starkes Oxydationsmittel. Solche Bedingungen kommen im Mund nie vor!

Als ein wertvolles Kriterium für die Differenzierung des Korrosionsverhaltens für Pd- und Ni - Cr - Legierungen stellt sich dieser gravimetrische (ergänzend zum visuellen) Test dar. Eine bessere Unterscheidung der anderen Legierungen, und damit auch eine eindeutige Aussage darüber, ob ein wirklicher Korrosionsangriff stattgefunden hat oder nicht, kann nur durch das sorgfältige Entfernen von allen evtl. gebildeten Korrosionsprodukten, wie Metall-Oxyde/Hydroxyde, gemacht werden. Das 1,5 minütige Ultraschallbad der Proben in einer Alkohollösung scheint dafür nicht ausreichend, evtl. hat eine NH_3-Lösung diese Eigenschaften.

5.3. Zu den pH-Messungen (3.4.2.)

In einem Elektrolyten, der 0,1 n an NaCl und 0,1 n an Lactat ist, sind folgende kathodischen Reaktionen denkbar (nach Gleichung (2) - (4):

1.) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ $\quad E° = 0{,}401$

$\Rightarrow \quad E = 0{,}401 + \frac{0{,}059}{4} \log PO_2 - 0{,}059 \quad (pH - 14)$

2.) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow H_2O$

$E = 1{,}228 + \frac{0{,}059}{4} \log PO_2 \quad [H^+]^{-4}$

3.) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

$E = 0 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{pH_2}$

Wenn man einen PO_2 von 0,2 bar und ein pH von 2 einsetzt, ergibt sich: (= experimentellen Bedingungen)

E (1) = 1,085 E (2) = 1,112 E (3) = ?

da pH_2 nicht ermittelt. Da aber der PH_2 sehr klein ist

$\Rightarrow E\ (3) > E\ (2)$.

Hauptsächlich werden deshalb in sauren Lösungen die Reaktionen 2.) + 3.) ablaufen. Sie sind alle mit einem Verbrauch an H^+-Ionen verbunden. Da der Oxydationsumsatz gleich dem Reduktionsumsatz sein muß, wäre theoretisch eine pH-Erhöhung ein Maß für die anodische Auflösung des Metalles (Me) nach: $Me \longrightarrow Me^{n+} + ne^-$.

Die Ergebnisse widerlegen solche Überlegungen. Es zeigt sich, daß z. B. gerade die NEM-Legierungen, die eine deutliche Massenabnahme zeigen, die geringsten pH-Änderungen aufweisen.

Die pH-Differenzen sind im allgemeinen sehr klein, sie bewegen sich zwischen 0,01 - 0,08 pH-Einheiten auch für die Au-reichen/Au-reduzierten Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen, bis auf wenige Ausnahmen, wie z. B. Bego Rex. Auffallend bei solchen Legierungen ist der hohe Pd-Anteil. So ist der pH-Wert auch bei fast allen Pd-haltigen Legierungen nach der Immersion deutlich erhöht (bei Albabond E, Pors-on 4, Pangold Keramik SF). Dies kann auf die große Absorptionsfähigkeit des Palladiums für H_2 zurückgeführt werden, wobei evtl. H^+ in diesen Substanzen gelöst ist (Christen, 1977). Eine bemerkenswerte pH-Steigerung zeigen auch die hochgoldhaltigen Aufbrennkeramiklegierungen. Hier spielt anscheinend der hohe pH-Anteil zwischen 0,5 - 10 Gewichtsprozent bei dieser Legierungsgruppe eine Rolle. Da Pt bekanntlich als Hydrierungskatalysator wirkt, könnte die auch beobachtete starke Gasentwicklung bei diesen Legierungen in der Immersionslösung auf eine H_2-Bildung zurückgeführt und somit auch die pH-Steigerung bei erhöhter Temperatur (Vorratsflasche $T \approx 20°C$; Elektrolyt: 37°C = Aktivierungsenergie für Hydrierung wird gesenkt) erklärt werden.

Die hohen pH-Änderungen sind damit also nicht auf einen erhöhten Korrosionsumsatz zurückzuführen, sondern sind vielmehr von der spezifischen Zusammensetzung der Legierungen abhängig. So weisen v. a. jene Proben einen pH-Anstieg auf, welche Legierungskomponenten besitzen, die eine Hydrierungsreaktion katalysieren. Somit sind solche pH-Messungen nur zum Nachweis solcher Legierungsbestandteile sinnvoll, nicht aber als Maß für eine evtl. aufgetretene Korrosionserscheinung.

5.4. Zu den Reflexions-/Farbänderungstest (3.4.4.)

5.4.1. Reflexionstest

Es treten drei verschiedene Reflexionsänderungen auf:

1.) Reflexionsgrad nimmt zu
2.) Reflexionsgrad bleibt mehr oder weniger konstant } nach Immersion
3.) Reflexionsgrad nimmt ab

zusätzlich kann noch von 1.) - 3.) eine Farbänderung eintreten.

Zu 1.) Eine Reflexionszunahme könnte resultieren aus:

1.) einer Veränderung der mikroskopischen Strukturen des Objektes, denn das Licht dringt eine geringe Strecke in das Material ein (Clarke, 1984) und wird dann diffus reflektiert. (Abb. 27) Eine entsprechende Umorganisation der Legierungsstruktur könnte diesen Anteil des reflektierten Lichtes herabsetzen.

und/oder 2.) durch eine Verminderung der Oberflächenrauhigkeiten, und damit einer Reduktion des Anteils an diffuser Streuung (eine mikroskopisch geringe Einebnung der Oberfläche durch Abtragung der Grade, Unebenheiten) und damit eine Erhöhung des Glanzes. Nach Clarke, 1984, reflektieren Objekte mit mikroskopisch glatten Oberflächen den größten Teil des einfallenden Lichtes spiegelnd (s. Abb. 27).

und/oder 3.) durch Bildung von gleichmäßigen stark reflektierenden Deckschichten auf den Legierungsoberflächen.

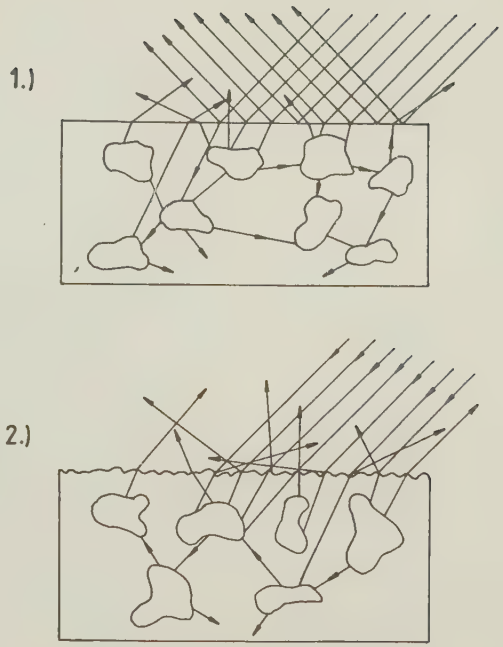


Abb. 27 Schematische Darstellung der externer und internen Reflexion des Lichts am Beispiel einer opaken Oberfläche (nach Clarke, 1984)
1.) glänzende Oberfläche
2.) matte Oberfläche

Ein Nachweis solcher Mechanismen scheint sehr problematisch zu sein und wäre nur mit sehr aufwendigen Methoden möglich (vgl. Kaiser und Kaesche, 1980).

Ein Farbwechsel auf der CIE (x, y) Farbtafel kann mit einer Zunahme des Reflektionsgrades einhergehen, wie bei Orplid Keramik 4, Wirobond, braucht dies aber auch nicht, wie bei Bego Rex, Pontallor 3, Albabond E. Eine Korrelation zwischen den Legierungszusammensetzungen und den Reflexionsverhalten dieser Legierungen ist ebenfalls nicht festzustellen.

Interessant ist noch die Tatsache, daß die Legierungen, die eine deutliche Massenzunahme zeigen: nämlich Albabond E und Resistal P auch einen erhöhten Reflexionsgrad aufweisen, was man mit einer Bildung einer stark reflektierenden Deckschicht erklären kann.

Zu 2.) Viele Legierungen sind nach der Immersion in ihrem Refexionsverhalten mehr oder weniger unverändert, so v. a. die Au-reichen/Au-reduzierten Aufbrenn- und die Au-haltigen Goldgußlegierungen. Es kommt also nicht zu den unter zu 1.) und zu 3.) genannten Erscheinungen aufgrund der Immersion bei diesen Legierungstypen.

Zu 3.) Eine Reflexionsabnahme bedeutet, daß die Probe ihren Oberflächenglanz verliert, (s. Abb. 27 2.)) und damit der Anteil an diffuser Streuung steigt (Ursachen: s. zu 1.) Pkt. 1 - 2.).

Wichtig hierbei ist jedoch zu bemerken, daß ein sehr gleichmäßiger oder auch nur ganz lokalisierter Angriff, wie bei Ultratek bei bleibendem Glanz, den Reflexionsgrad nicht stark verändert.

Auffallend hoch ist hier der Anteil der edelmetallreduzierten Goldgußlegierungen (von 7 zeigen 4 deutliche Reflexionsabnahmen, außerdem noch eine edelmetallhaltige Goldgußlegierung mit geringem Pd/Pt- und hohem NEM-Gehalt (alle haben ca. 30 % Ag und 10 % NEM)). Dieses Ergebnis deutet auf einen korrosiven Angriff dieser Metalloberflächen hin, der aber weder durch den visuellen noch den gravimetrischen Test nachweisbar ist. (Sehr empfindliche Meßmethode?).

Die eindeutigsten Refelxionsabnahmen in diesen Elektrolyten zeigen die NEM-Legierungen, besonders die Ni - Cr - Legierungen Wiron 77, np2, Wiron 88 bei denen auch mit bloßem Auge und mikroskopisch ein durchgehender Belag/eine Verfärbung auf der Oberfläche festzustellen ist, Ultratek bewahrt seinen Glanz. Bemerkenswert ist wieder die Legierung Elite (Ni - Cr - Legierung), die keine Reduktion des Reflexionsgrades aufweist (auch mikroskopisch und gravimetrisch keine Besonderheiten!).

5.4.2. Farbänderung

Im Gegensatz zu den edelmetallreduzierten Goldgußlegierungen, die fast keine Farbänderung aufweisen, ist die Farbdifferenz vor und nach der Immersion bei den NEM-Legierungen groß und weist mit einer Reflexionsgradabnahme gekoppelt (Wiron 77, np2, Wiron 88, Elite, Wironium)

Eine mögliche Änderung der Farbe könnte erfolgen durch:

1.) andere Legierungsbestandteile haben sich an der Oberfläche angesammelt
(möglicherweise selektive Korrosion anderer Legierungsbestandteile und dadurch andere Brechungsindeces).

2.) Erhöhung des diffus reflektierten Lichtes durch s. Reflexionstest zu 3.). Dieses Licht hat wegen der selektiven Absorption und Streuung im Material fast immer eine andere Farbe. Besteht nun die Oberfläche aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindex finden multiple Reflexionen statt (nach Clarke, 1984):

a) für Schichten die größer $n\lambda$:
(λ = Wellenlänge des einfallenden Lichts, $n > 2$)
fast keine Interferenz und die Oberfläche ist dann hellgrau (perlartig).

b) für Schichten $> n\lambda$ $(2 > n > 1)$:
schwache selektive Interferenz
Oberfläche: schillernd, perlmuttartig.

c) für Schichten $< \lambda$ starke selektive Interferenzfärbung.
(Zur Bestimmung der Farbänderung werden jedoch nur die Meßwerte des Chromameters herangezogen, um das subjektive Farbempfinden auszuschließen).

Es gibt einige Legierungen, die eine deutliche Änderung der Farbe unabhängig von einer Reflexionszu/abnahme aufweisen (Herador NH, Cehadent Keramik SF, Ultratek) wie schon diese Auflistung verdeutlicht, ist ein übereinstimmendes werkstoffliches Merkmal nicht zu finden.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß Farbänderungen v. a. bei hochgoldhaltigen Aufbrenn- und den NEM-Legierungen außer 1405 und Resistal P festzustellen sind. Allein bei den NEM-Metallen gibt es scheinbar eine Korrelation zwischen den Ergebnissen des Reflexions- und dieses Tests.

(Sind Reflexionsänderung und Farbänderung durch zwei voneinander unabhängige Vorgänge entstanden?) Wie man sieht, ist eine Interpretation gerade dieses Parameters schwierig (s. auch oben) und erscheint in Bezug auf den Korrosionsversuch auch nicht sinnvoll.

Der Reflexionstest erweist sich als sehr empfindlicher Test, da er anscheinend v. a. von Prozessen, die an der Oberfläche des Metalles stattfinden, und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe (siehe auch relativ große Differenzen zwischen erster und zweiter Probe), beeinflußt wird; und damit zeigt sich, daß auch hier eine Interpretation der erhaltenen Werte (z. B. Reflexionszunahme) in Bezug auf mögliche Korrosionsvorgänge (hat Korrosionsangriff stattgefunden oder nicht?) problematisch ist, und daß er für einen schnell durchzuführenden Korrosionstest bei Unkenntnis der möglichen Auflösungsvorgänge in dem speziellen Elektrolyten, auch ungeeignet ist.

6. Schlußfolgerung

1.) Der hier verwendete Elektrolyt greift ganz spezifisch die NEM-Legierungen durch die agressiven H^+ und Cl^--Ionen an (Fontana, Greene, 1967; Gellings, 1976; Uhlig, 1965, Kaesche, 1979) und läßt somit eine gute Differenzierung der Ni - Cr im Einzelnen und den Co - Cr - Mo - Legierungen zu.

Zur Unterscheidung der Au-haltigen und Pd-haltigen Nichtaufbrenn/Aufbrennlegierungen sollte daher der Elektrolyt modifiziert werden. So z. B. durch den Einsatz von sulfid-, thiocyanat-, cyano-, ammoniakhaltigen Lösungen. Wesentlich scheint mir jedoch zu sein, daß alle Legierungen mehreren Elektrolytlösungen ausgesetzt werden (ausschließlich und nacheinander), damit wechselnde Bedingungen, wie sie auch im Mund auftreten, simuliert werden, und um einmal den Einfluß einer Lösung auf eine bestimmte Legierung zu erfassen, und um andererseits eine allgemeingültige Aussage über das Korrosionsverhalten einer Probe unter wechselnden Bedingungen zu erhalten.

2.) Die Belüftung der Proben spielt anscheinend eine Rolle (vgl. das Auftreten von Spaltkorrosion bei Wiron 77, Stegemann, 1956, Wagner, 1974) und sollte durch Luftzufuhr mit einer Pumpe in die Lösungen einfach möglich sein. Außerdem lassen sich in solchen belüfteten Elektrolyten Spaltkorrosionsbedingungen simulieren. Somit wird durch eine Differenz der Legierungen bezüglich dieser Korrosionsart möglich.

3.) Der an Anlehnung an Tucillo und Nielsen, 1974, durchgeführte Reflexions/Farbänderungstest kann wichtige Informationen über die an der Oberfläche der Legierungen ablaufenden komplizierten Prozesse geben. Dies sollte

jedoch nicht die Aufgabe eines einfach und schnell durchzuführenden Tests sein, und deshalb kann auf solche Messungen verzichtet werden.

4.) Um bei dem gravimetrischen Test zu einer klaren Aussage zu kommen (Problematik s. gravimetrischer Test), sollten sämtliche gebildeten Korrosionsprodukte auf der Oberfläche der Legierungen restlos entfernt werden.

(chemisch: durch entsprechende Lösungsmittel, mechanisch: Abwischen, Ultraschallbad usw.) Hier sollten Versuche durchgeführt werden, die die beste Methode, bei mechanischer und chemischer Unversehrtheit der Probe, ermitteln.

7. Zusammenfassung

An Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen wurden einmal nach dem Guß und dann nach einem simulierten Keramikbrand Korrosionsversuche durchgeführt und zwar mit dem Ziel einer Differenzierung der Legierungstypen, bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit, in einer 0,1 n Lactat, 0,1 n NaCl-Lösung und der Optimierung von Meßmethoden, experimentellen Versuchsanordnungen und Elektrolyten.
Anhand von visuellen Untersuchungen, durch gravimetrische sowie pH-Messungen und den Einsatz eines Farb/Reflexionsmeßgerätes sollte ein möglicher Korrosionsangriff erfaßt werden. In diesem korrosiven Medium zeigten nach 7 d Immersionszeit, bei einer Temperatur von 37°C einige Ni - Cr - Legierungen einen solchen Angriff, der jedoch sehr unterschiedlich ausfiel (Lochfraß, plane Abtragung, Korngrenzen aufgeätzt usw.). Manche Ni - Cr - Legierungen wiesen erst nach einem Keramikbrand Korrosionserscheinungen auf, was auf eine Veränderung in der Mikrostruktur während des Brennvorganges schließen läßt. Andere Proben dieses Legierungstyps wurden nicht angegriffen. Dies zeigt, daß diese Legierungen bei optimaler Legierungszusammensetzung in diesem Medium durchaus korrosionsbeständig sein können. Bei allen anderen Legierungen (Co - Cr - Mo, Au-reduzierte, hochgoldhaltige, stark Pd-haltige Aufbrenn/Nichtaufbrennlegierungen war auf der Probenoberfläche keine deutliche Veränderung festzustellen.
Als beste Methode zur Bestimmung eines korrosiven Angriffs erwies sich eine visuelle mikroskopische Untersuchung der Proben vor und nach der Immersion, verbunden mit einem gravimetrischen Test bei vorhergehender vollständiger Entfernung aller Korrosinosprodukte. Um auch eine bessere Differenzierung der anderen Legierungstypen zu erhalten, wird vorgeschlagen, den Elektrolyten und die experimentellen Bedingungen zu modifizieren; so z. B. durch den Einsatz von S^{2-}/SCN^{-}/CN^{-}haltigen belüfteten Lösungen, und/oder unter simulierten Spaltkorrosionsbedingungen diese Legierungen zu testen.

Literaturverzeichnis

Andreas, M.: Die Korrosion - ein naturwissenschaftliches Grenzgebiet der Zahnheilkunde. Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 1249-1259 (1960).

Brugirard, J.; Bargein, R.; Dupuy, J. C.; Mazille, H.; Monnier, G.: Study of the electrchemical Behavior of gold dental alloys. J. Deut. Res., 52, 828-836 (1973).

Burse, A. B.; Swartz, M. L.; Phillips R. W.; Dykema, R. W.: Comparison of the in vitro and in vivo tarnish of three gold alloys. J. Biomed. Mater. Res., 6, 267-277 (1972).

Christen, H. R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie.
5. neu bearbeitete Auflage 1977
Verlag Sauerländer und Moritz Diesterweg.

Civjan, S.; Huget, E. F.; Godfrey, G. D.; Lichtenberger, H.; Frank, W. A.: Effects of heat treatment on mechanical properties of two Ni - Cr - based Casting alloys.
J. Dent., Res., 51, 1537-1545 (1972).

Clarke, F. J. J.: Farbmessungen am natürlichen Zahn. In J. W. McLean/Dental-Keramik, Quintessenz Verlags-GmbH, 1984.

DIN 13906: Goldgußlegierungen

DIN 50900: Korrosion der Metalle, Begriffe

DIN 50905: Korrosion der Metalle, chemische Korrosionsuntersuchungen

Englander, H. R.; Carter WM. J.; Fosdick, L. S.: The formation of lactic acid in dental plaques. J. Dent. Res. 35, 792-799 (1956).

Evans, U. R.: The passivity of metals. Part. I. The Isolation of the protective film. J. Chem. Soc. 1020-1040 (1927).

Fontana, M. G.; Greene, N. D.: Corrosion Engineering. Mc Graw Hill Book Company, 1967.

Gaur, J. N.; Schmid, G. M.: Electrochemical behavior of gold in acidic chloride solutions. J. Electroanal., Chem., 24, 279-286 (1970).

Geddes, D. A. M.: The production of L (+) and D (-) lactic acid and volatile acids by human dental plaque and the effect of plaque buffering and acidic streigth on pH. Archs oral Biol. Vol. 17, pp. 537-545, 1972.

Gellings, P. J.: Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen. (deutsche Ausgabe von Prof. Dr. Ing. Karl Helmut Tostmann) Carl Hanser Verlag München, 1976.

Gerischer, H.: Anodisches Verhalten der Edelmetallegierungen und die Frage der Resistenzgrenzen. Korrosion 14, 59-64 (1962) Verlag Chemie Weinheim.

Harcourt, H. J.; Riddihough, M.; Osborne, J.: The properties of Nickel-Chromium Casting alloys containing boron and silicon. Brit. dent. J. 129, 419-423 (1970).

Heumann, Th.; Penesar, H. S.: Beitrag zur Frage nach dem Auflösungsmechanismus von Gold zu Chlorkomplexen und nach seiner Passivierung. Z. Phys. Chemie 229, 84-97 (1965).

Hiller, K.; Kaiser, H.; Kaesche, H.; Brämer, W.; Sperner, F.: Untersuchung zur Resistenz von Edelmetall Dentallegierungen. Werkstoffe und Korrosion 33, 83-88 (1982).

Hoar, T. P.; Mears, D. C.: Corrosion resistant alloys in chloride solutions: material for surgical implants. Proc. Roy, Soc. Series A 294, 486-510 (1966).

Johner, M. J.: (1978) Korrosionsvorgänge bei Zahnaufbauten mit Stiften unter Berücksichtigung von Nichtedelmetallegierungen. Med. Dissertation, Universität Zürich.

Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 2. Auflage Springer Verlag, 1979.

Kaiser, H.; Kaesche, H.: Mechanismus der selektiven elektrolytischen Korrosion homogener Legierungen. Werkstoffe und Korrosion 31, 347-353 (1980).

Kncsp., H.: Dental Gold alloys Gold Bull. 14 (2), 57-64 (1981).

Ludwig, K.; Behrendsdorf, J.: Über das Korrosionsverhalten der Aufbrennlegierung Ultratek. Dtsch. Zahnärztl. Z. 33, 833-836 (1978).

Mach, J.: Metalle im Mund. Dtsch. Zahnärztl. Z. 11, 1466-1470 (1956).

Marxkors, R.: Elektrochemische Vorgänge an metallischen Fremdstoffen in der Mundhöhle. Habilitationsschrift, Münster, 1964.

Meyer, J. M.; Nally, J. N.: Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. 11th Annual Cong. IADR-Continental European Division, Brussels Sept. 20-21., 1974.

Meyer, J. M.: Corrosion restistance of Ni - Cr dental casting alloys. Corrosion Science, 1977, Vol. 17, pp. 971-982.

Moffa, J. P.; Lugassy, A. A.; Guckes, A. D.; Gettleman, L.: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. J. prosthet. Dent. 30, 424-431 (1973).

Monien, H.: Über Korrosionsversuche an Edelmetallegierungen in verdünnten gepufferten KCN-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten. Werkstoffe und Korrosion 14, 1029-1033 (1963).

Monien, H.: Über das Korrosionsverhalten von Edelmetall-Legierungen in rhodanidhaltigen Lösungen. Werkstoffe und Korrosion 16, 127-131 (1965).

Pesall, N.; Liu, C.: Determination of critical piting potentials of stainless steels in aquous chloride environments. Electrochemica Acta, 1971 Vol. 16, pp. 1877-2003.

Pickering, H. W.; Byrne, P. J.: On preferential anodic dissolution of alloys in the low current region and the nature of critical potential. J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 209.

Popp, W.; Kaiser, H.; Kaische, H.; Brämer, W.; Sperner, F.: Electrochemical behavior of noble metal dental alloys in different artificial saliva solutions.

Popp, W.: Untersuchung über das Korrosionsverhalten von Dental-Edelmetallegierungen. Erlangen, Nürnberg, 1980, Diplomarbeit.

Sarkar, N. K.; Fuys, R. A.; Stanford, J. W.: The chloride corrosion of low-gold casting alloys. J. Dent. Res. 58 (2), 568-575 (1979).

Schoonover, I. C.; Scuder, W.: Corrosion of dental alloys. J. A. D. A. 28, 1278-1291 (1941).

Speck, K. M.: Corrosion Behavior of metalls used in dentistry. National Bureau of Standards Washington, D. C. 20234.

Sperner, F.: Edelmetall - Dentallegierungen dental-labor, XXVIII, Heft 4/80, S. 587.

Sperner, F.: Edelmetall-Dentallegierungen! Edelmetallfreie Dentallegierungen? dental-labor, XXIX Heft 12/81, S. 1861.

Sperner, F.: Über die edelmetallreduzierten Aufbrennkeramiklegierungen.
dental-labor XXX, Heft 12/82, S. 1733.

Stegemann, K.: Korrosionserscheinungen an Dentallegierungen
Teil I: Untersuchung an homogenen Edelmetallegierungen
Dtsche. zahnärztl. Z. 11, 391-409 (1956).

Stegemann, K.: Korrosionserscheinungen an Dentallegierungen. Teil II: Untersuchung an Dental Edelstählen
Dtsche. Zahnärztl. Z. 7, 105-116 (1958).

Swartz, M. I.; Philips, R. W.: Tarnish of certain dental alloys.
J. Dent. Res. 37, 837-847, 1958.

Tammann, G.: Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung.
Z. anorgan. und allg. Chemie, 107, 1-239 (1919).

Tucillo, J. J.; Nielsen, J. P.: Observation of onset of sulfide tarnish on gold-base alloys.
J. prosthet. Dent. 25, 629-637 (1971).

Tucillo, J. J.; Nielsen, J. P.: Microprobe amalysis of an in vivo discoloration.
J. prosthet. Dent. 31, 285-289 (1974).

Uhlig, N.: Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion and Science and Engineering.
Chichester, 1963

Wagner, E.: Korrosion an Dentallegierungen in K. Eichner: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 3. Auflage, 1974.

Wagner, E.: Vermeidung von Verfärbungen an Au-Legierungen im Munde
dental-labor, XXV, 6, 882-885 (1977).

Weber, H.: Die Goldlegierung - ein unverzichtbares Material?
dental-labor XXIX, Heft 6/81, S. 915-919.

Weber, H.: Dentale Legierungen mit hohem Edelmetallanteil, mit reduziertem Edelmetallgehalt und ohne Edelmetallanteile.
dental-labor, XXX, Heft 12/82, S. 1705-1716.

Weber, H.; Fraker, A. C.: Anodisches Polarisationsverhalten von ungeglühten und mehrfach geglühten Ni - Cr - Legierungen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 35, 942-946 (1980).

Weber, H.; Fraker, A. C.: REM Untersuchungen an in vitro korrodierten Ni - Cr - Legierungen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 36, 11-14 (1981).

Weber, H.; Fraker, A. C.: SEM studies of dental casting alloy corrosion behavior.
Proc. of the 37th Ann. Electron Microscopy Society of Am. San Antonio, Texas, August 13-17, 1979.

Weber, H.; Sauer, K. H.: Zur Kohlenstoffaufnahme keramisch verblendbarer, palladiumhaltiger Legierungen beim Schmelzen im Graphit-Tiegel.
Dtsch. zahnärztl. Z. 39, 16-19 (1984).

Weikart, P.: Korrosion und Verfärbungen an
Goldlegierungen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 1417-1424 (1960).

Phototafeln

Photo 1: Korrosionsverhalten von UT nach dem Guß (Test (1))
Vergr.: 14-fach

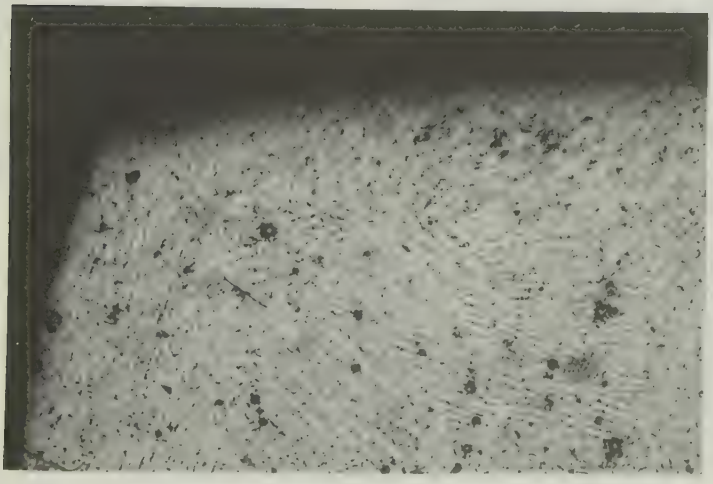


Photo 2: UT nach Test (1); Vergr.: 50-fach

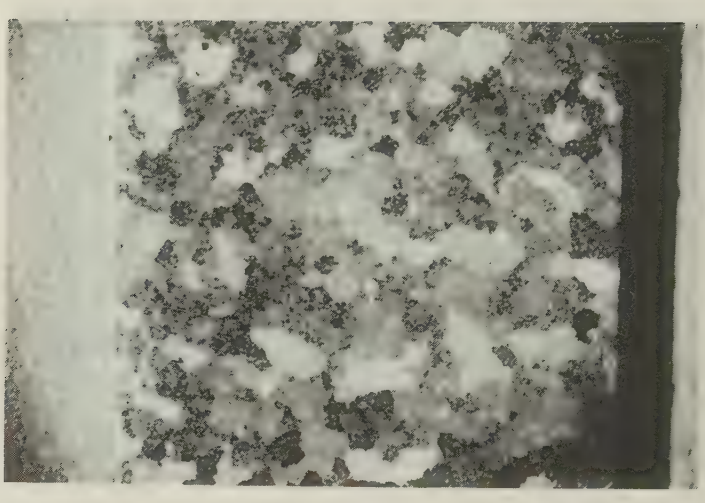


Photo 3: Korrosionsverhalten von W 77 nach dem Guß (Test (1))
Vergr.: 12-fach

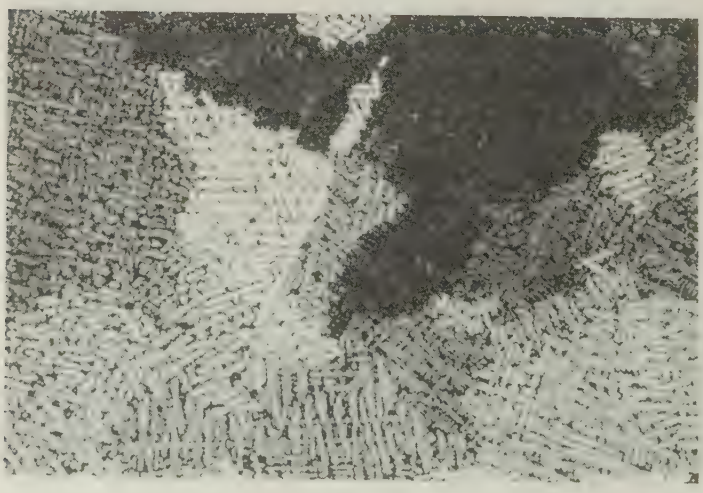


Photo 4: W 77 nach Test (1); Vergr.: 50-fach

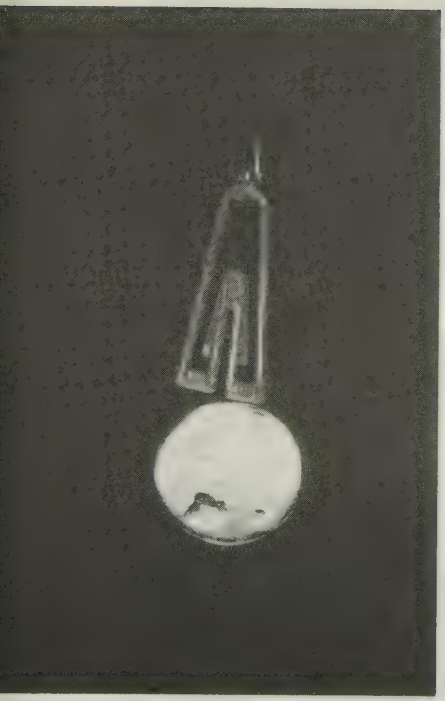


Photo 5: Aufhängevorrichtung für Test (2)

Photo 6: Reagenzglas mit Immersionslösung und aufgehängtem Probekörper (Test (2))

Photo 7: DU vor Immersion Test (2) mit Farbmarkierung rechts oben; Vergr.: 50-fach

Photo 8: DU nach Immersion Test (2)
gleicher Bildausschnitt wie Photo 7;
Vergr.: 50-fach

Photo 9: D4 vor Immersion Test (2) Farbmarkierung links unten)
Vergr.: 50-fach

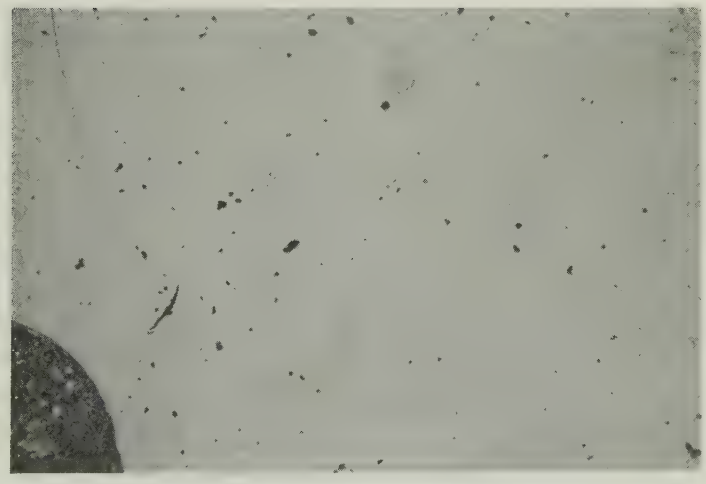


Photo 10: D4 nach Immersion Test (2), vgl. Photo 9;
Vergr.: 50-fach

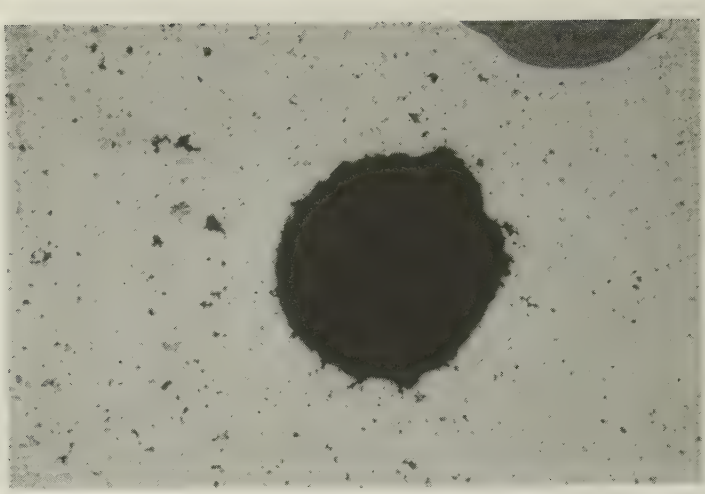


Photo 11: Ck vor Immersion Test (2), zentral ein großer Gußlunker, rechts oben die Farbmarkierung; Vergr.: 50-fach

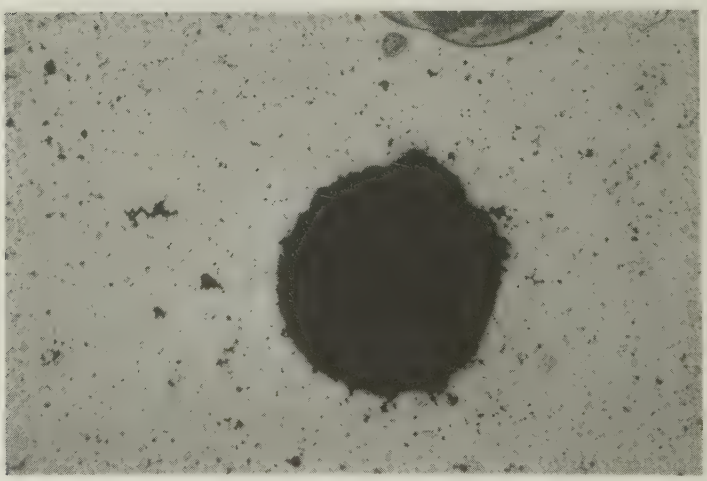


Photo 12: Ck nach Immersion Test (2), vgl. Photo 11
Vergr.: 50-fach

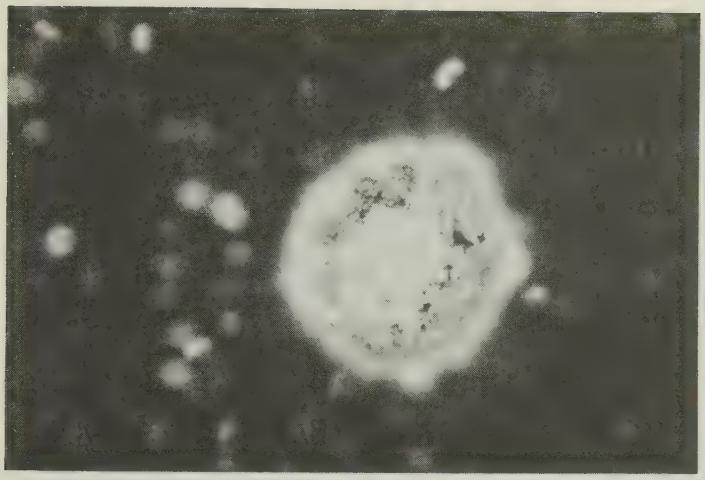


Photo 13: Ck vor Immersion Test (2), Lunkerlumen des Lunkers auf den Photos 11, 12; Vergr.: 50-fach

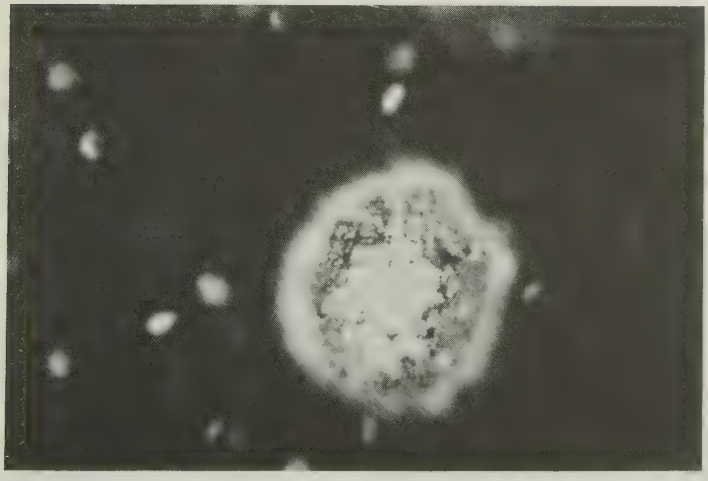


Photo 14: Ck nach Immersion Test (2), vgl. Photo 13; Vergr.: 50-fach

Photo 15: B-on vor Immersion Test (2) mit Gußlunker;
Vergr.: 50-fach

Photo 16: B-on nach Immersion Test (2), vgl. Photo 15
Vergr.: 50-fach

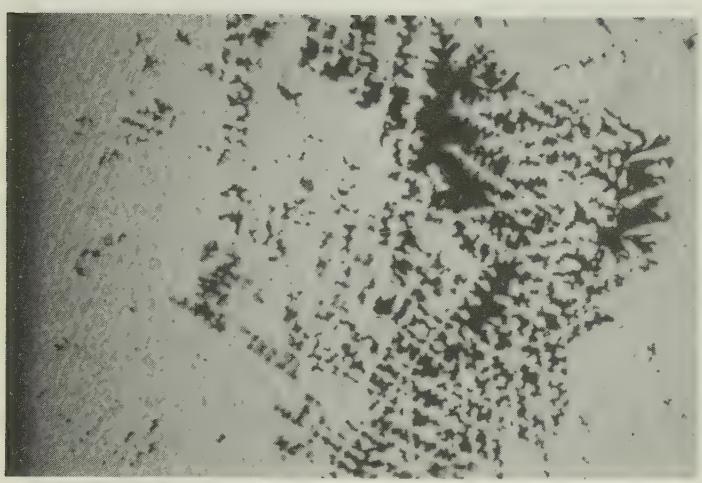


Photo 17: SF vor Immersion Test (2) mit Gußlunker
Vergr.: 50- fach

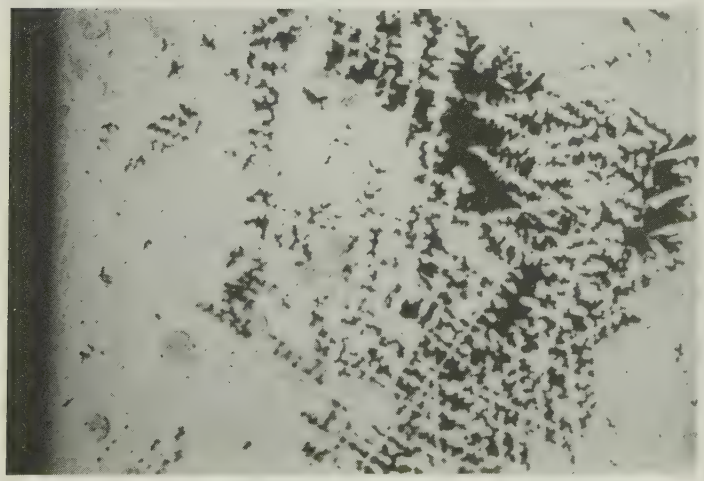


Photo 18: SF nach Immersion Test(2), vgl. Photo 17
Vergr.: 50- fach

Photo 19: Oh vor Immersion Test (2), Farbmarkierung links oben; Vergr.: 50-fach

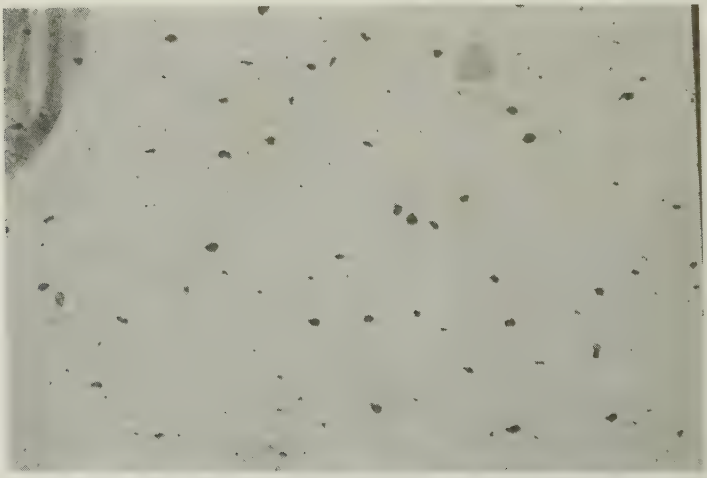


Photo 20: Oh nach Immersion Test (2), vgl. Photo 19
Vergr.: 50-fach

Photo 21: SG vor Immersino Test (2), Farbmarkierung rechts oben; Vergr.: 50-fach

Photo 22: SG nach Immersion Test (2), vgl. Photo 21
Vergr.: 50-fach

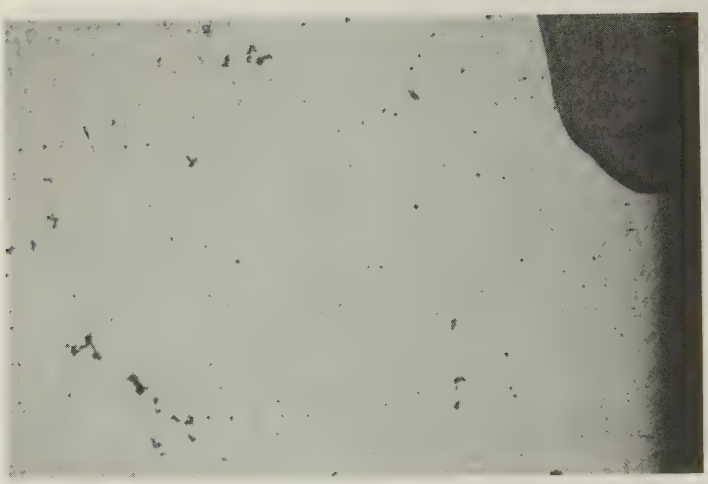


Photo 23: PM vor Immersion Test (2), Farbmarkierung rechts oben; Vergr.: 50-fach

Photo 24: PM nach Immersion Test (2), vgl. Photo 23
Vergr.: 50-fach

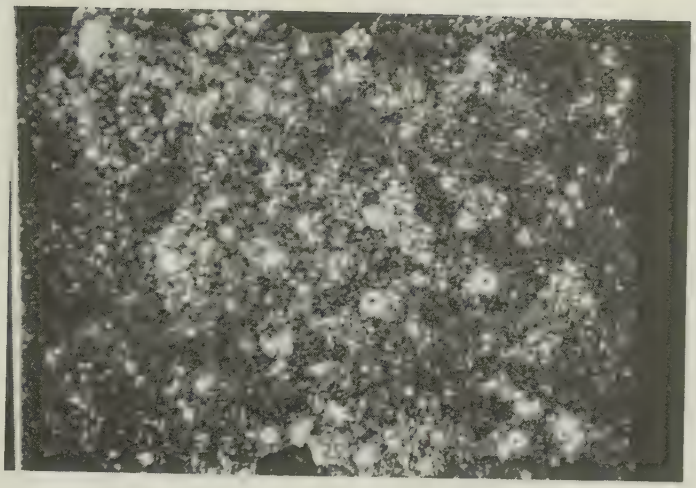


Photo 25: UT nach Immersion Test (2)
Vergr.: 12-fach

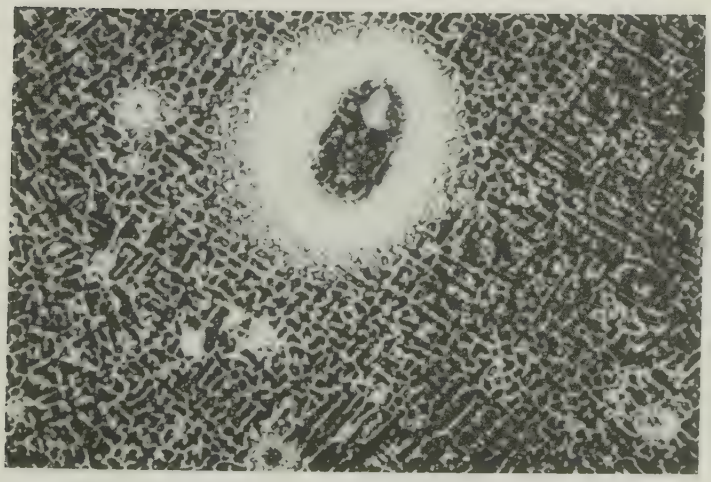


Photo 26: UT nach Immersion Test (2) unter Dunkelfeldbetrachtung; Vergr. 100-fach

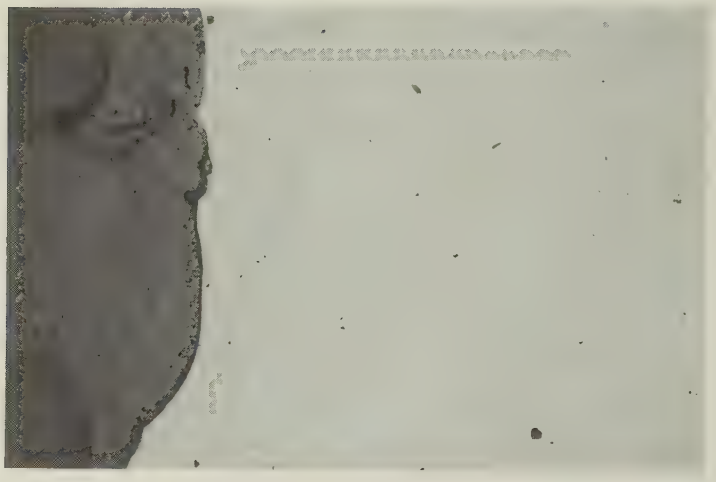


Photo 27: UT vor Immersion Test (20), Farbmarkierung links;
Vergrößerung: 50-fach

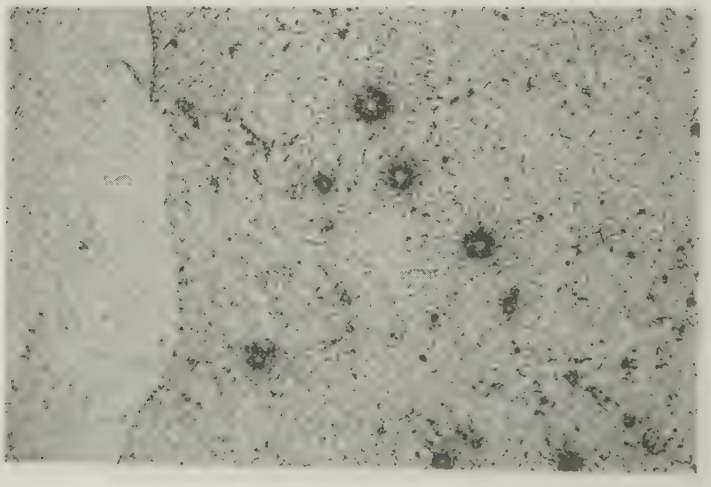


Photo 28: UT nach Immersion Test (2), vgl. Photo 27
Vergr.: 50-fach

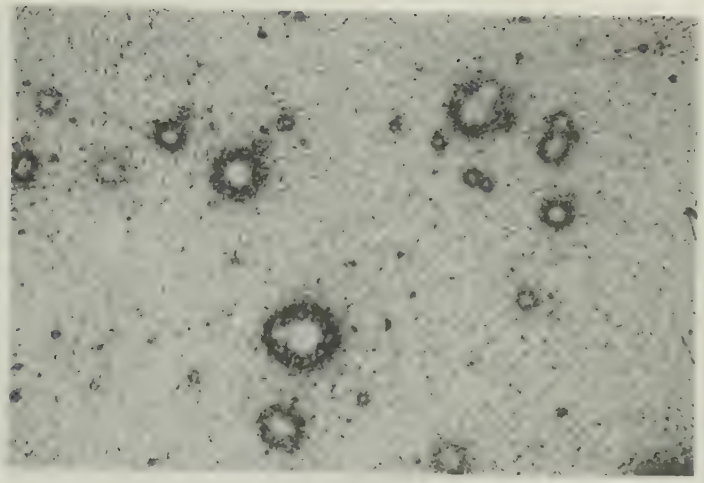


Photo 29: UT nach Immersion Test (2);
Vergr.: 50-fach

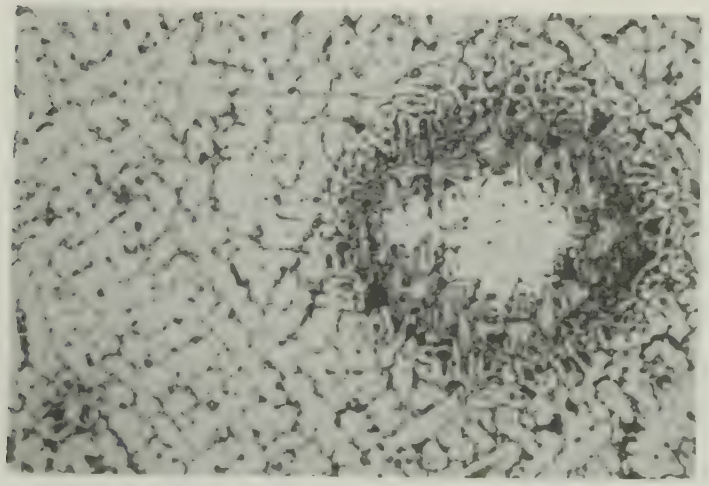


Photo 30: UT nach Immersion Test (2), Ausschnitt aus Photo 29;
Vergr.: 200-fach

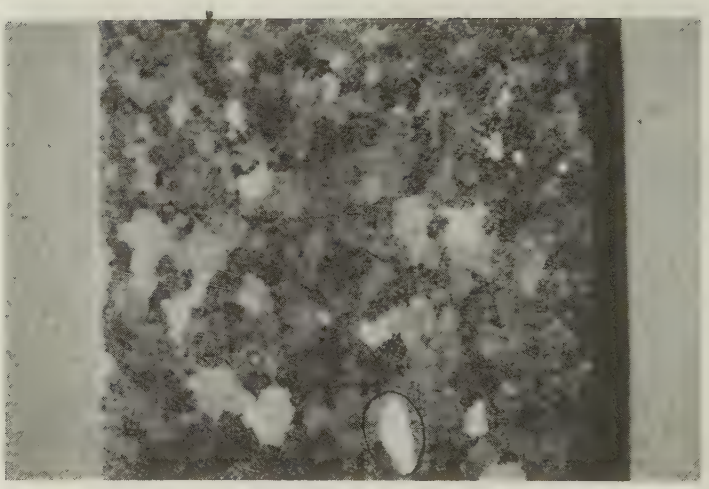


Photo 31: W 77 nach Immersion Test (2), Spaltkorrosion an Aufhängevorrichtung (s. eingezeichneten Kreis); Vergr.: 10-fach

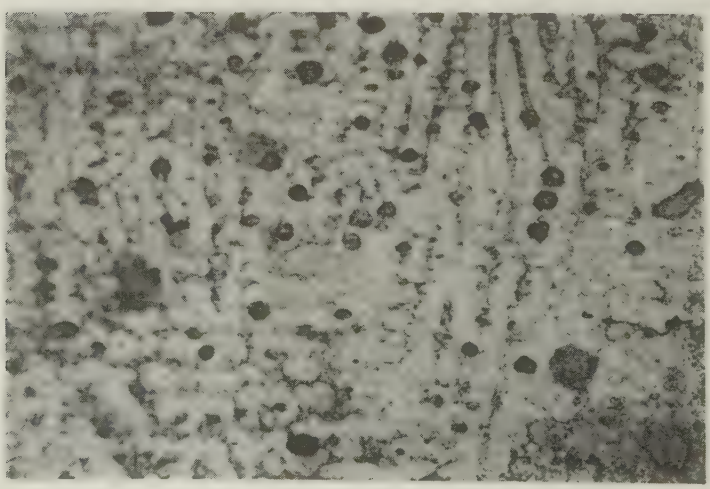


Photo 32: W 77 nach Immersion Test (2); Vergr.: 200-fach

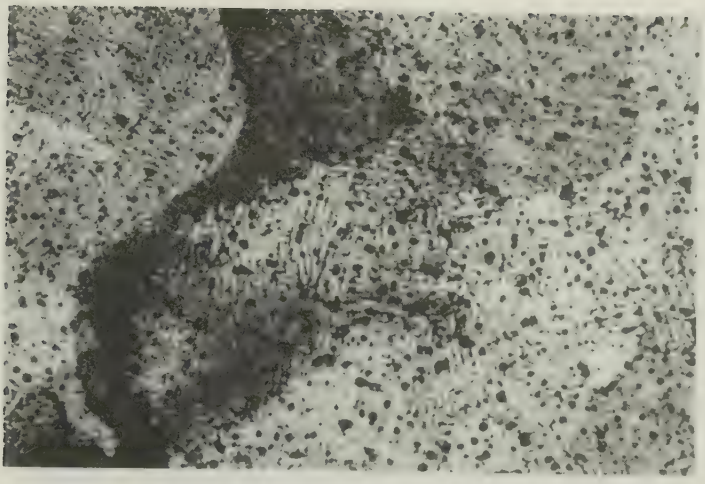


Photo 33: W 77 nach Immersion Test (2); Vergr.: 50-fach

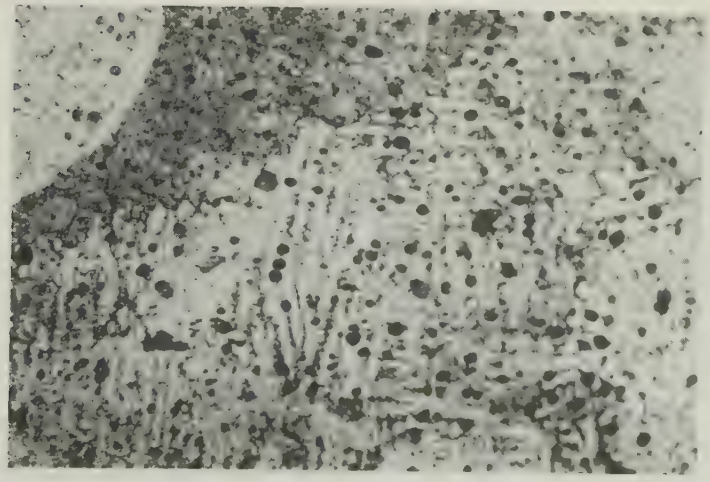


Photo 34: W 77 nach Immersion Test (2), Ausschnitt aus Photo 33; Vergr.: 100-fach

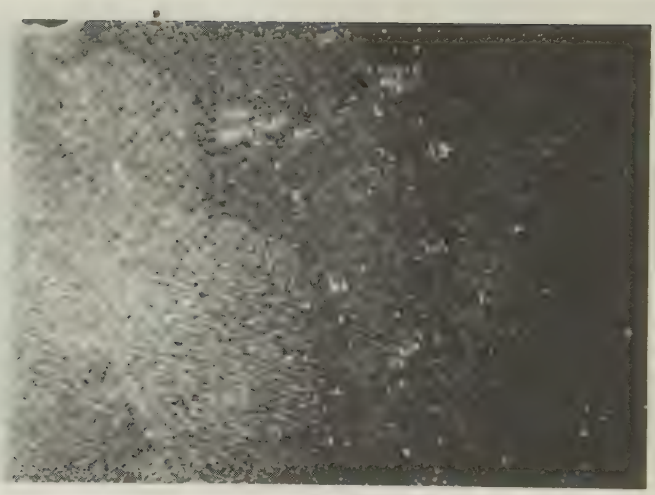


Photo 35: Np 2 nach Immersion Test (2); Vergr.: 20-fach

Photo 36: Np 2 nach Immersion Test (2); Vergr.: 40-fach

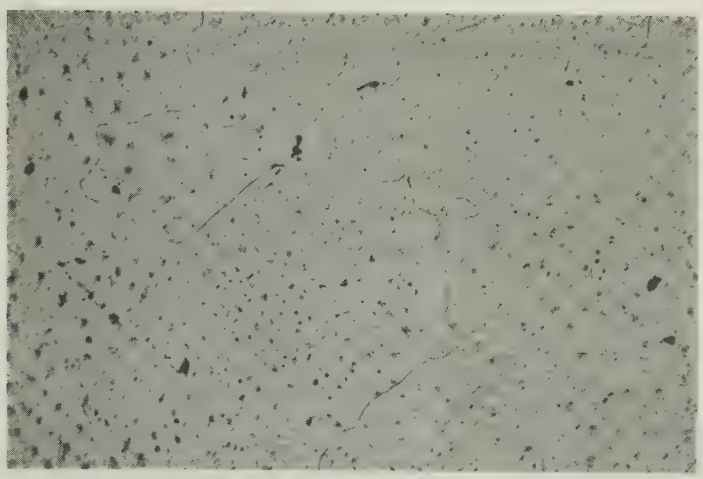


Photo 37: Np 2 nach Immersion Test (2); Vergr.: 50-fach

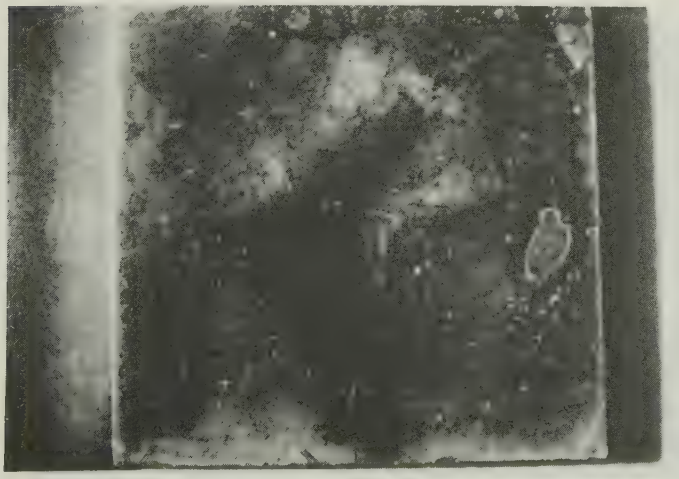


Photo 38: W 88 nach Immersion Test (2), Vergr.: 12-fach

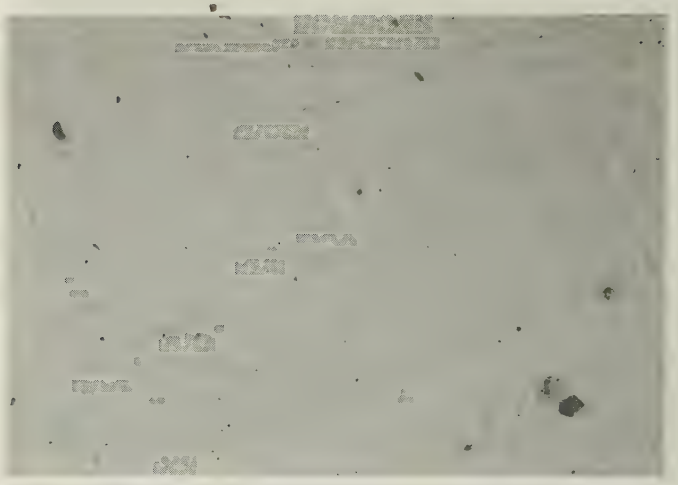


Photo 39: W 88 nach Immersion Test (2); Vergr.: 100-fach

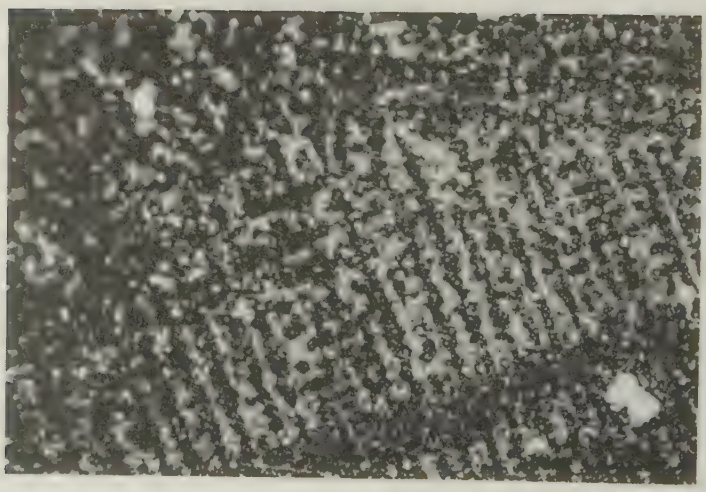


Photo 40: W 88 nach Immersion Test (2), unter Dunkelfeldbetrachtung; Vergr.: 100-fach

Photo 41: RP vor Immersion Test (2), Farbmarkierung links oben;
Vergr.: 50-fach

Photo 42: RP nach Immersion Test (2), vgl. Photo 41
Vergr.: 50-fach

Photo 43: 1405 vor Immersion Test (2), Farbmarkierung links;
Vergr.: 50-fach

Photo 44: 1405 nach Immersion Test (2), vgl. Photo 43
Vergr.: 50-fach

Danksagung

Das Thema der vorliegenden Arbeit wurde mir von Prof. H. Weber gestellt. Ich danke ihm für sein stets förderndes Interesse und seine fachliche Beratung.

Bei der Durchführung der Versuche und ihrer Auswertung unterstützte mich Herr Dipl.-Ing. Geis-Gerstorfer tatkräftig, auch ihm gilt mein besonderer Dank.

Lebenslauf

Am 19.6.1960 wurde ich, Frank Einsele, als Sohn des Dr. Gerhard Einsele und seiner Ehefrau, Ruth Einsele geb. Hartmann in Stuttgart geboren.

Zunächst absolvierte ich von Herbst 1967 bis Sommer 1969 die Grundschule Innenstadt Tübingen, dann von Herbst 1969 bis Sommer 1971 die Brüder-Grimm-Schule in Kronshagen/Kiel. Daraufhin besuchte ich bis Sommer 1972 das Hunboldt Gymnasium Kiel. Im Herbst 1972 wechselte ich auf das Kepler-Gymnasium Tübingen und erlangte dort am 4.6.1980 die allgemeine Hochschulreife.

Im Herbst 1980 begann ich das Studium der Zahnheilkunde an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Die naturwissenschaftliche Vorprüfung legte ich am 6.10.1981, die zahnärztliche Vorprüfung am 12.10.1983 ab.

Am 27.11.1986 bestand ich das zahnärztliche Staatsexamen.

Druck Köhler Tübingen